

Diss. chem.

29171

Über die Konstitution und Reduktion
der
p - Methylendihydrobenzoësäure.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
der
hohen philosophischen Facultät
der
kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Richard Willstätter
aus Karlsruhe.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.
1894.

Über die Konstitution und Reduktion

der

p-Methylendioxybenzoesäure

Inaugural-Dissertation

von

Richard Willstätter

aus

der philosophischen Fakultät

der

Universität zu München

verlegt von

Richard Willstätter

aus Karlsruhe

München

Druck von Val. Hölzel, Koenigsberg 4

1894

Meinen Eltern.

Meinen Eltern

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Alfred Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen lebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit im chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer, durch dessen wohlwollendes Interesse meine Studien die wertvollste Förderung erfuhren, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist nur eine ungenügende Uebersicht, welche die
Verhältnisse, und dessen Auswirkung, und welche das
Leben, vornehmlich Arbeit in der Landwirtschaft, die
der Wissenschaften zu München mehrheitlich wurde, sowie
hochachtungswürdigen Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von
Haller, durch dessen wohlwollendes Interesse meine
wissenschaftliche Förderung erhalten, an diese Stelle meinen
Hochachtungsvollen Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Theoretischer Teil:

I. Einleitung	9
II. Über die Reduktion und Konstitution der p-Methylen-dihydrobenzoesäure	20
III. Über die Dehydrogenisation hydrierter Carbonsäuren und ihre Verwertung zur Konstitutionsbestimmung	60

Experimenteller Teil:

I. Reduktionsprodukte der p-Methylen-dihydrobenzoesäure	68
a) Darstellung des Ausgangsmaterials	68
Amid, Dibromid, Tetrabromid der p-Methylen-dihydrobenzoesäure	69
b) Säuren der 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäurereihe	72
$\Gamma^\alpha \Delta^2$ 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäure	72
$\Gamma^\beta \Delta^2$ 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäure	81
Δ^1 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäure	82
1,3 Äthylcyclopentancarbonsäure	87
1,3 α -Monobromäthylcyclopentancarbonsäure	95
c) Säuren der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren	100
Δ^3 Dibromtetrahydro-p-Toluylsäure	100
Γ^β (flüssige) Hexahydro-p-Toluylsäure	104
II. Hydrierte p-Toluylsäuren aus p-Toluylsäure	106
α -Monobromhexahydro-p-Toluylsäure	108
Δ^1 Tetrahydro-p-Toluylsäure	110
III. Hydrierte Säuren aus m-Toluylsäure	112
IV. Dehydrogenisation hydrierter Carbonsäuren	115
Dehydrogenisation hydrierter p-Toluylsäuren	115
Dehydrogenisation von Säuren der 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäurereihe	118
Dehydrogenisation hydrierter Terephtalsäuren	119
Nachtrag	121

Theoretischer Theil.

I. Einleitung.

Das Cocaïn, die wichtigste der in den Blättern von Erythroxylon Coca enthaltenen Pflanzenbasen, hat im Laufe der letzten Jahrzehnte das Interesse der chemischen Forschung in hohem Masse in Anspruch genommen. Nun ist die Frage der Konstitution des durch seine anästhesierende Wirkung physiologisch wichtigen Alkaloïds sowie seiner Spaltungsprodukte auf Grund der Untersuchungen von Lossen, Einhorn, Merling u. a. als im wesentlichen gelöst zu betrachten. Die zur Erreichung dieses Zieles unternommenen Arbeiten haben zugleich über die Beziehungen zwischen den Verbindungen der Cocaïnreihe und den entsprechenden der Atropingruppe Licht verbreitet und auch für manches ferner liegende Gebiet der organischen Chemie, wie das der hydrierten Benzolderivate, Beiträge geliefert.

So diene auch das Anhydroecgonin als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit, eine Untersuchung über Carbonsäuren verschiedener alicyclischer Systeme, welche zu neuen Anschauungen führte über die Konstitution der p-Methylen-dihydrobenzoësäure, des stickstofffreien Spaltungsproduktes von Anhydroecgonin. Um die Besprechung der Konstitution dieser eigenartigen Verbindung zu erleichtern, möchte ich in kurzen Zügen die Vorgeschichte ihrer Entdeckung, d. i. die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Natur des Anhydroecgonins, skizzieren.

Schon im Jahre 1857 hatte MacLagan das Cocaïn in Händen und beobachtete bereits die anästhesierende Wirkung desselben. In reinem Zustand isolierte Niemann¹⁾ (1860) in Wöhlers Laboratorium das Cocaïn; seine Arbeit wurde von Lossen²⁾ fortgesetzt,

1) Lieb. Ann. 114, 213 und Inaug.-Diss. Göttingen.

2) Lieb. Ann. 121, 374; Lieb. Ann. 123, 351 und Inaug.-Diss. Göttingen.

welcher die richtige empirische Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ für das Cocaïn aufstellte und dasselbe durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin ($C_9H_{15}NO_3$) spaltete.

Die Untersuchungen über das Cocaïn erlitten nun eine längere Unterbrechung, bis der Wiener Arzt Koler im Jahre 1884 wieder auf die unbeachtet gebliebene physiologische Wirkung des Alkaloids aufmerksam machte und hierdurch das Interesse der Forschung auf dasselbe hinlenkte.

Schon im folgenden Jahre veröffentlichten Calmels und Gossin¹⁾ eine Abhandlung über die Zersetzung des Ecgonins beim Erhitzen mit Baryt und über die Spaltung der hierbei entstehenden flüssigen Base, des Isotropins, bei der Destillation mit Baryt in ein stickstoff-freies Öl und Äthylamin (nach C. E. Merck²⁾ entsteht Methylamin).

Etwa gleichzeitig gelang es W. Merck³⁾ und Skraup⁴⁾, das Cocaïn aus seinen Spaltungsprodukten wieder aufzubauen, nämlich durch Behandeln von Benzoylecgonin mit Jodmethyl oder von Ecgonin selbst mit Jodmethyl und Benzoësäureanhydrid. Die Methode dieser Synthese wurde von Einhorn⁵⁾, sowie von Einhorn und Klein⁶⁾ verbessert.

Das Ecgonin liefert durch Abspaltung der Elemente eines Moleküls Wasser das zweite wichtige Cocaïnsplaltungsprodukt, das Anhydroecgonin ($C_9H_{13}NO_2$). C. E. Merck²⁾ stellte dasselbe durch Erhitzen von Ecgonin mit Phosphorpentachlorid dar, Einhorn⁷⁾ erhielt es rein durch Kochen von salzsaurem Ecgonin mit Phosphoroxychlorid und später⁸⁾ noch einfacher, indem er Eisessig, der mit Chlorwasserstoff in der Kälte gesättigt war, mit Ecgonin im Einschlussrohr erhitzte.⁹⁾

Einhorn setzte dann die Untersuchung des Anhydroecgonins fort und vermochte dasselbe durch Abspaltung eines Moleküls Kohlen-

1) Compt. rend. 100, 1143.

2) Ber. 19, 3002.

3) Ber. 18, 2264 und Ber. 18, 2952.

4) Monatsh. 6, 556.

5) Ber. 21, 47.

6) Ber. 21, 3335.

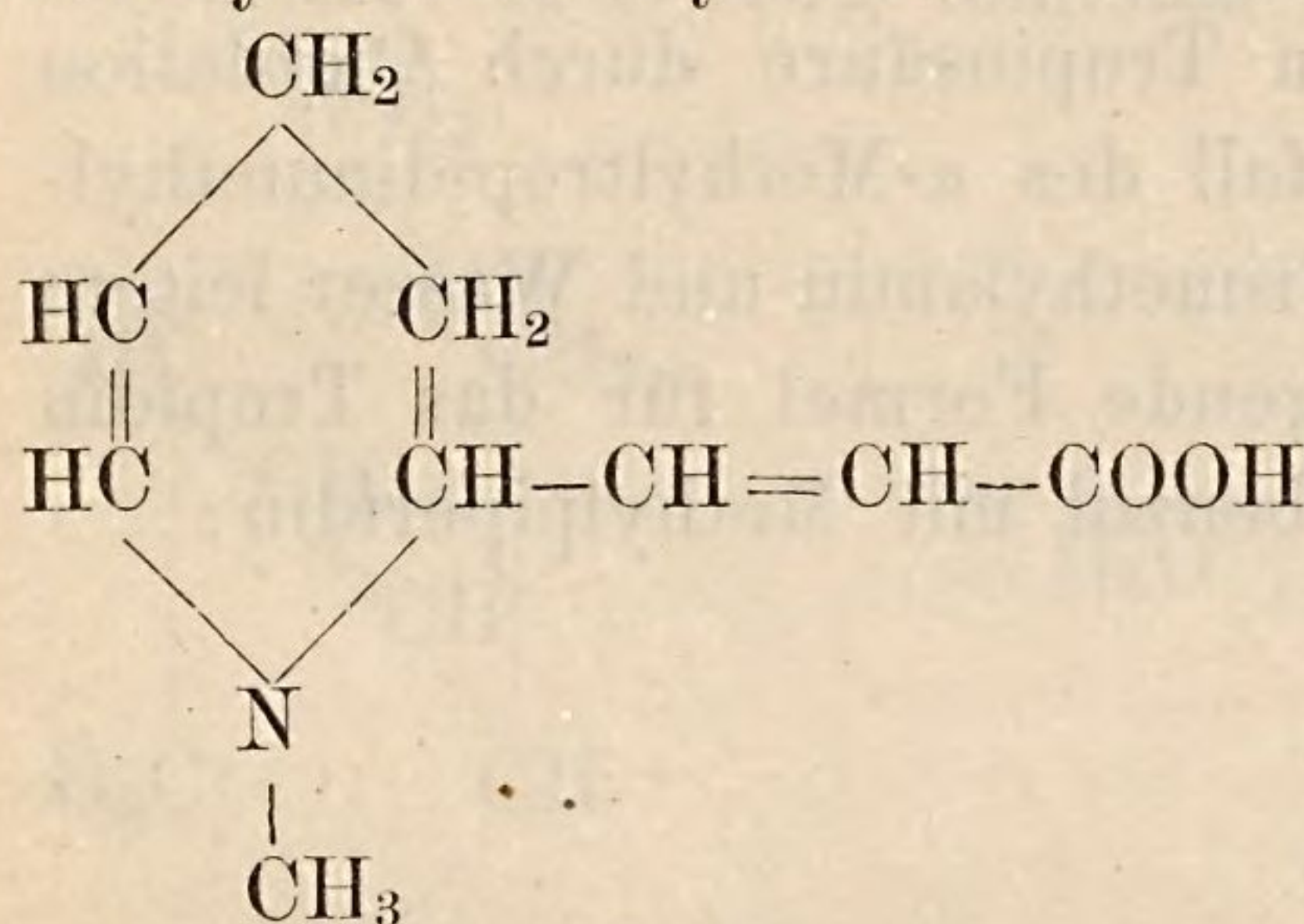
7) Ber. 20, 1221.

8) Ber. 21, 3029.

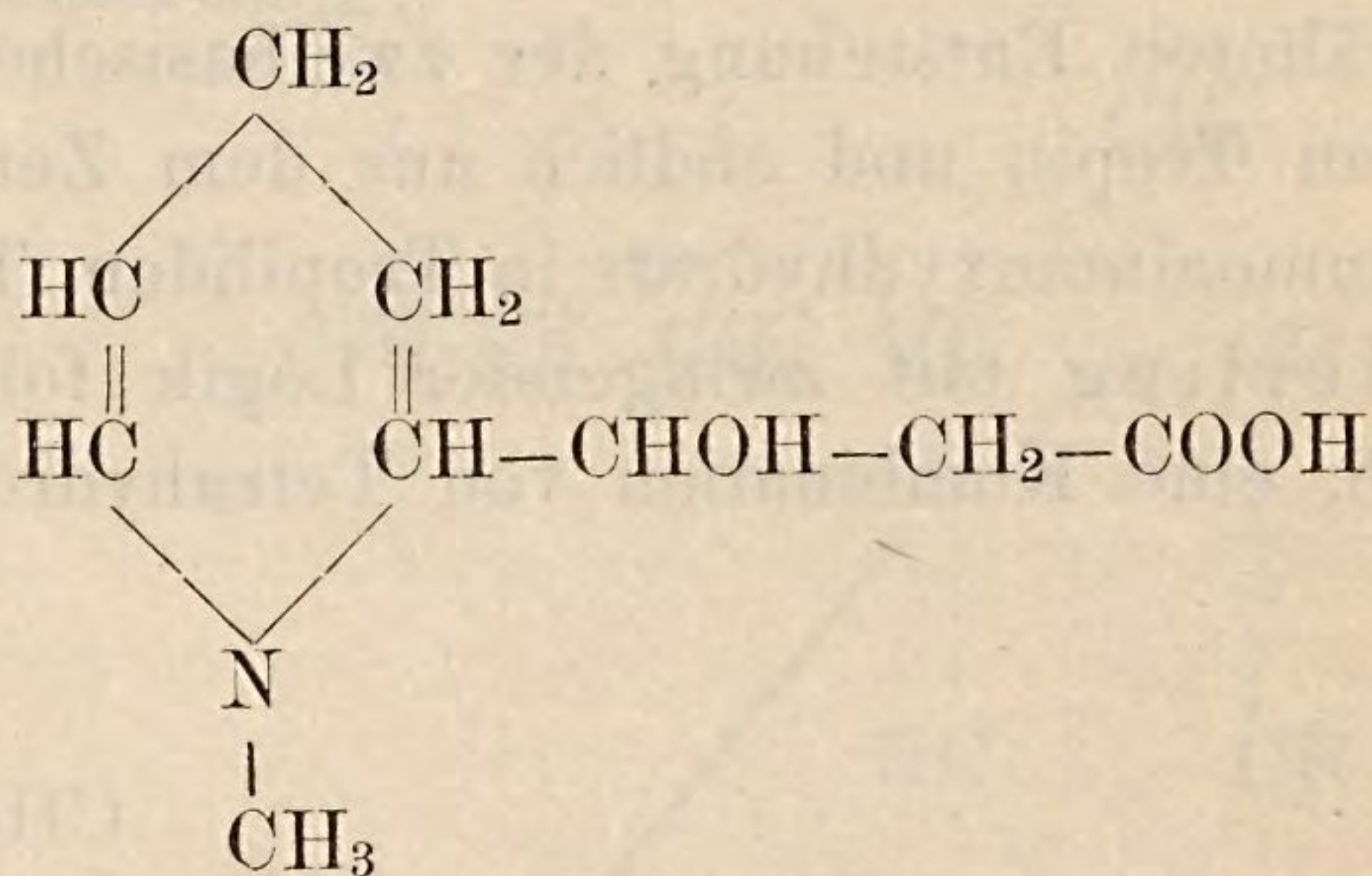
9) Nach einer neuen, noch nicht veröffentlichten Methode von Einhorn lässt sich Anhydroecgonin durch längeres Kochen von Ecgonin mit konz. Salzsäure darstellen.

säure in Tropicin überzuführen,¹⁾ welches, wie Ladenburg²⁾ gefunden hat, beim Behandeln mit Bromwasserstoff Tropin liefert. Somit war eine Brücke von Cocaïn zum Atropin geschlagen und festgestellt, dass Anhydroecgonin die Carbonsäure des Tropicins (Ecgonin die des „Isotropins“) ist.

Für das Cocaïn und seine Spaltungsprodukte entwickelte Einhorn Formeln, welche allen damals bekannten Thatsachen Rechnung trugen; Ecgonin wurde als Methyltetrahydropyridil- β -oxypropionsäure, Anhydroecgonin als Methyltetrahydropyridylacrylsäure bezeichnet; die Entstehung von Bernsteinsäure bei der Oxydation von Anhydroecgonin mit Kaliumpermanganat und die optische Aktivität des Anhydroecgonins veranlassten, die Seitenkette in der α -Stellung zum Stickstoffatom des hydrierten Pyridinkernes anzunehmen.



Anhydroecgonin.

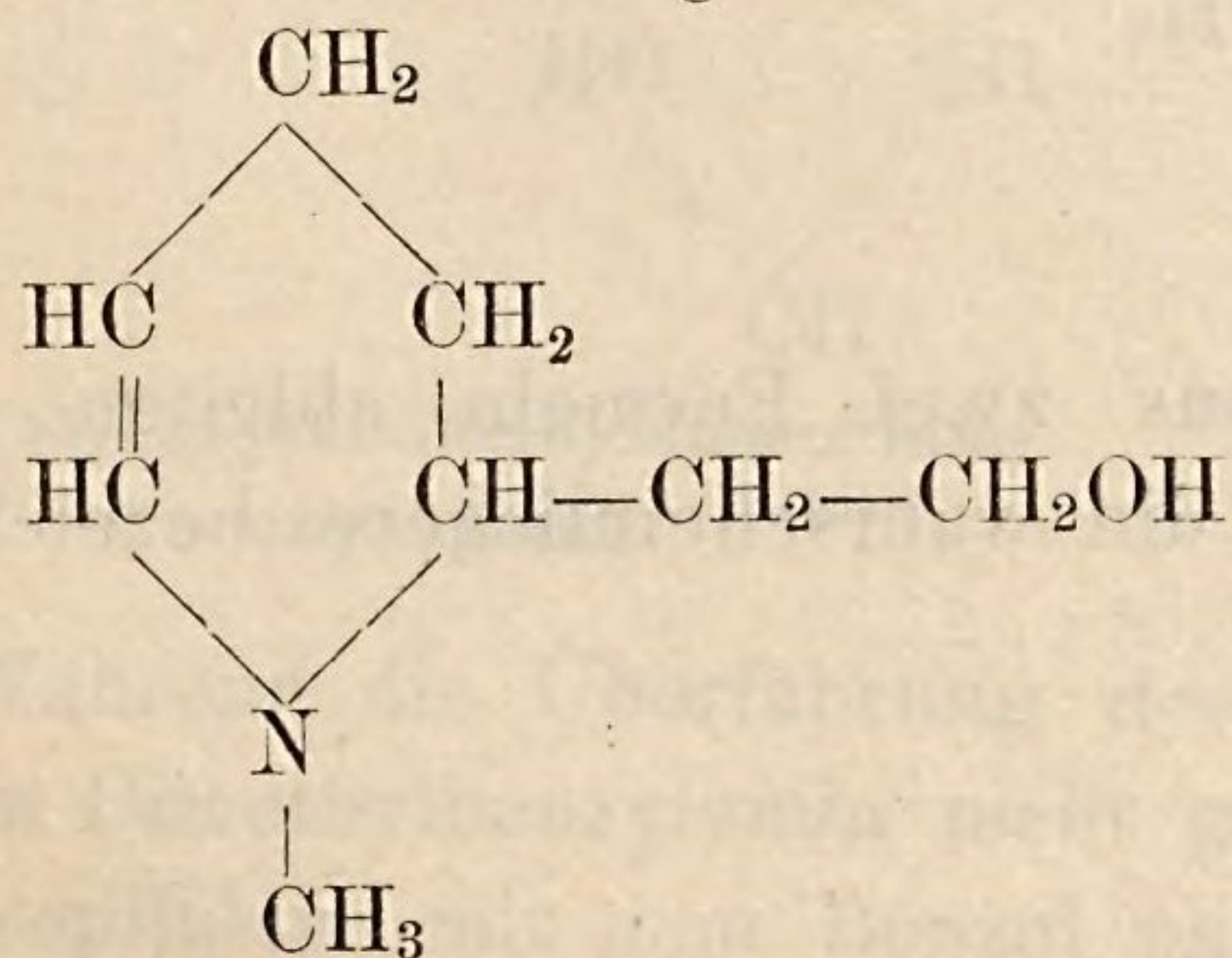


Ecgonin.

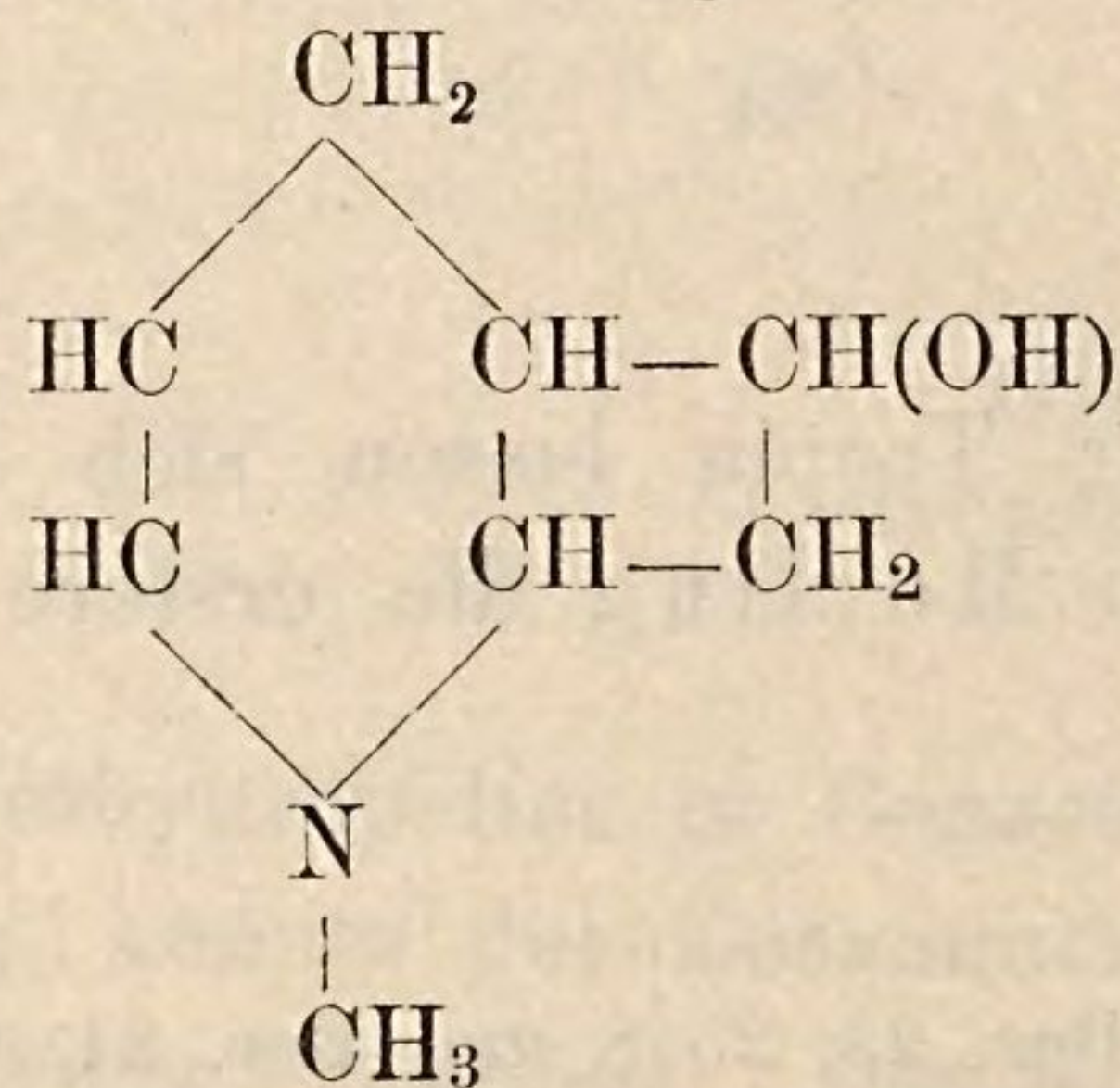
Analog war die Formel eines α -Oxaethylentetrahydro-n-methylpyridins, welche Ladenburg³⁾ auf Grund eingehender Studien für das Tropin aufstellte, während Merling⁴⁾, der das Entstehen einer zweibasischen Säure, der Tropinsäure, bei der Oxydation des Tropins beobachtet hatte, die Kombination eines Piperidin- und Tetramethylenringes für das Tropin annahm.

Tropin

nach Ladenburg



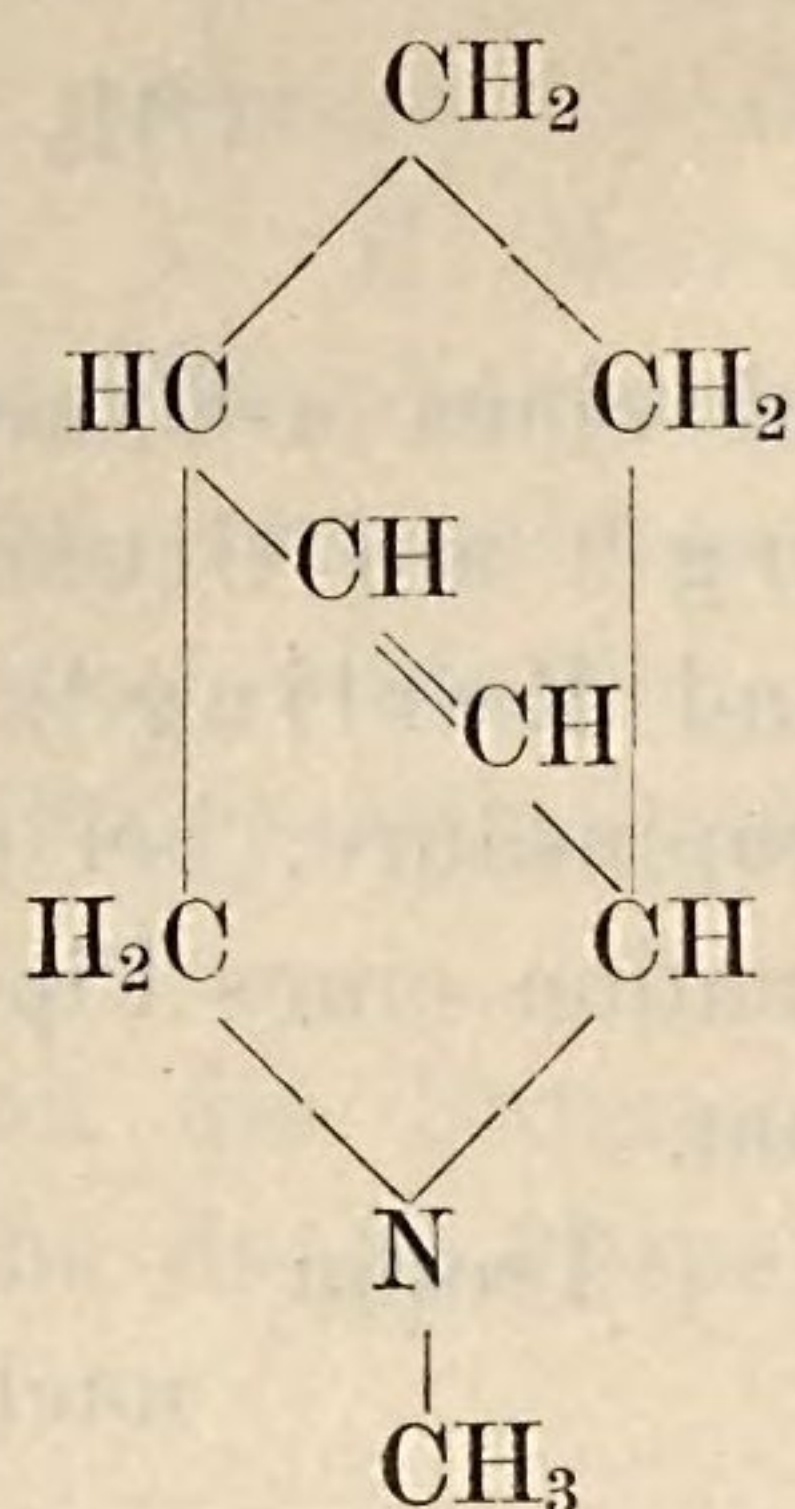
nach Merling



1) Ber. 23, 1338. — 2) Ber. 23, 1780 und 2225. — 3) Lieb. Ann. 217, 74 und Ber. 20, 1647. — 4) Lieb. Ann. 216, 329.

Eine der letzteren Formel ähnliche stellte Liebermann¹⁾ für das Ecgonin auf, dessen Oxydation zu Tropinsäure ihm gelang.

Einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis der Konstitution dieser Verbindungen bewirkte die wichtige Untersuchung „Über Tropin“, welche Merling²⁾ im Jahre 1891 veröffentlichte. Merling wandte die Erfahrungen, die er über „das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff“ gesammelt hatte³⁾, auf die, durch Zersetzung von Tropidinmethyllumoniumoxydhydrat erhaltene, α -Methyltropidin genannte Base an und es gelang ihm, das salzsaure Salz dieser Base mit noch einem Molekül Chlorwasserstoff zu salzsaurem Hydrochlor- α -Methyltropidin zu verbinden. Aus dieser Beobachtung sowie der von Ladenburg bewirkten Überführung des Norhydrotropidins in α -Äthylpyridin, ferner aus der oben erwähnten Entstehung der zweibasischen Tropinsäure durch Oxydation von Tropin und endlich aus dem Zerfall des α -Methyltropidinmethyllumoniumoxydhydrats in Tropiliden, Trimethylamin und Wasser leitete Merling mit zwingender Logik folgende Formel für das Tropidin ab, eine Kombination von Tetrahydrobenzol mit Methylpiperidin:

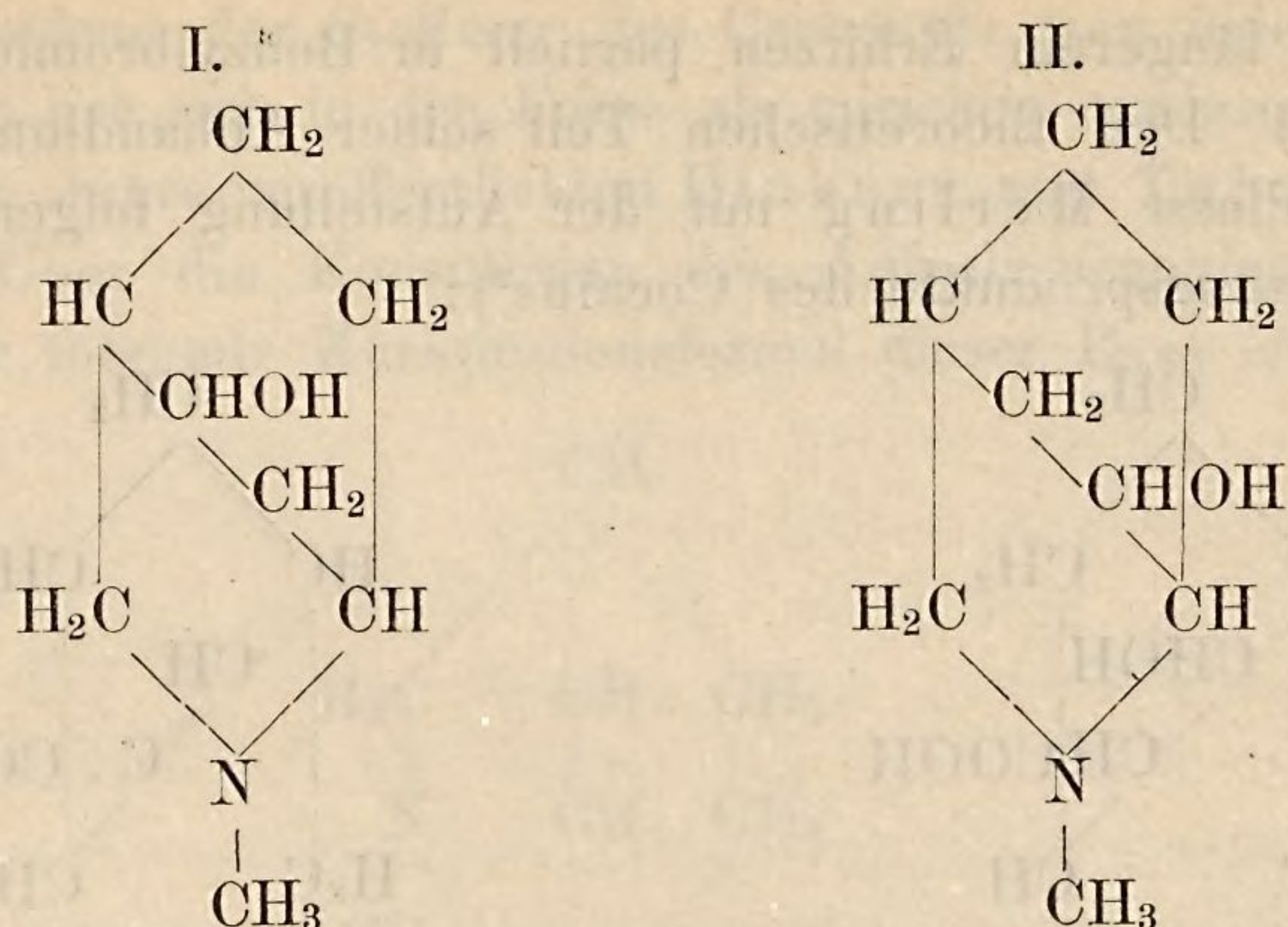


Für Tropin lassen sich hieraus zwei Formeln ableiten, von welchen Merling die erstere als die wahrscheinlichere bezeichnet.

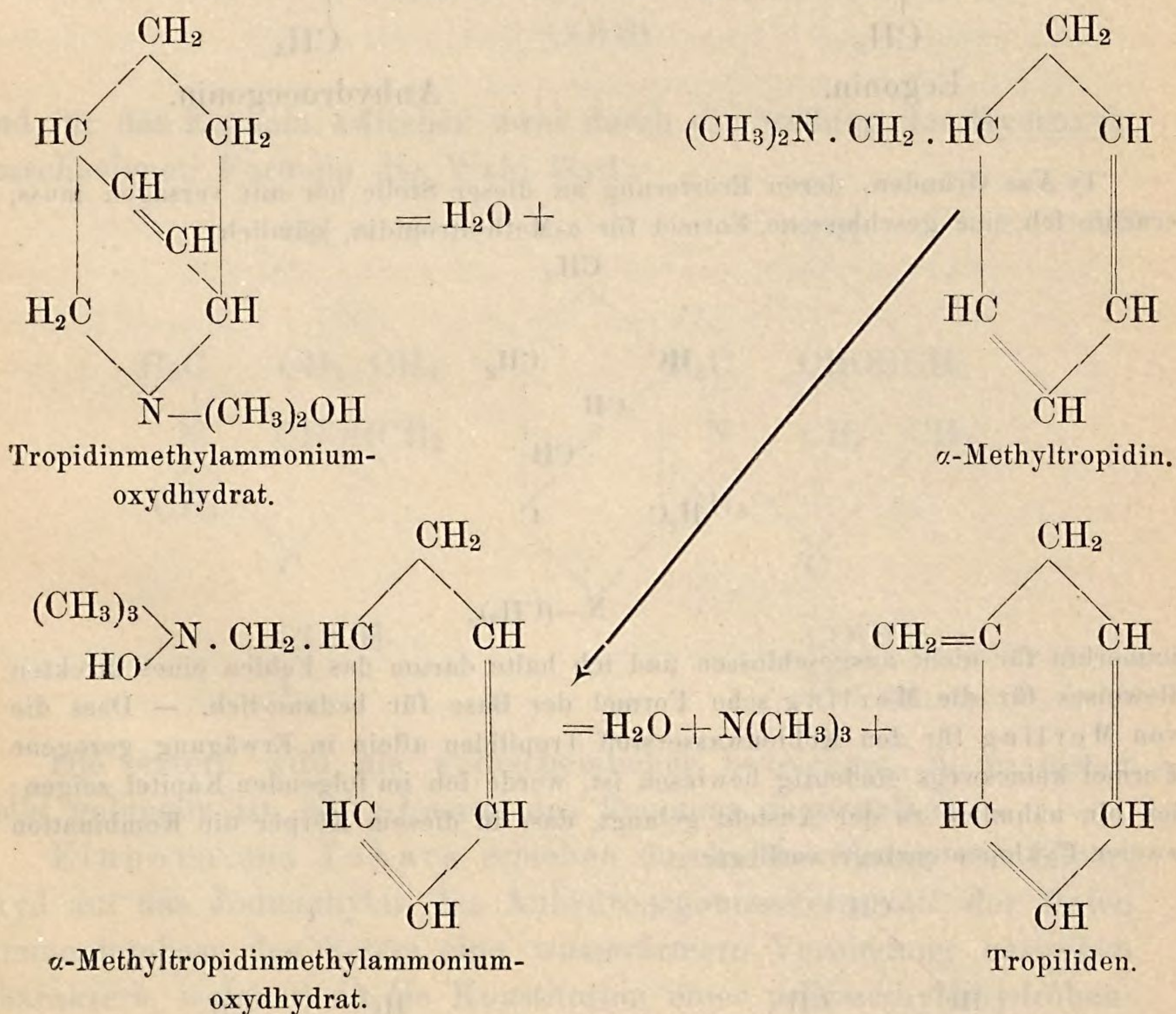
1) Ber. 23, 2518 und Ber. 24, 606.

2) Ber. 24, 3108.

3) Lieb. Ann. 264, 310.

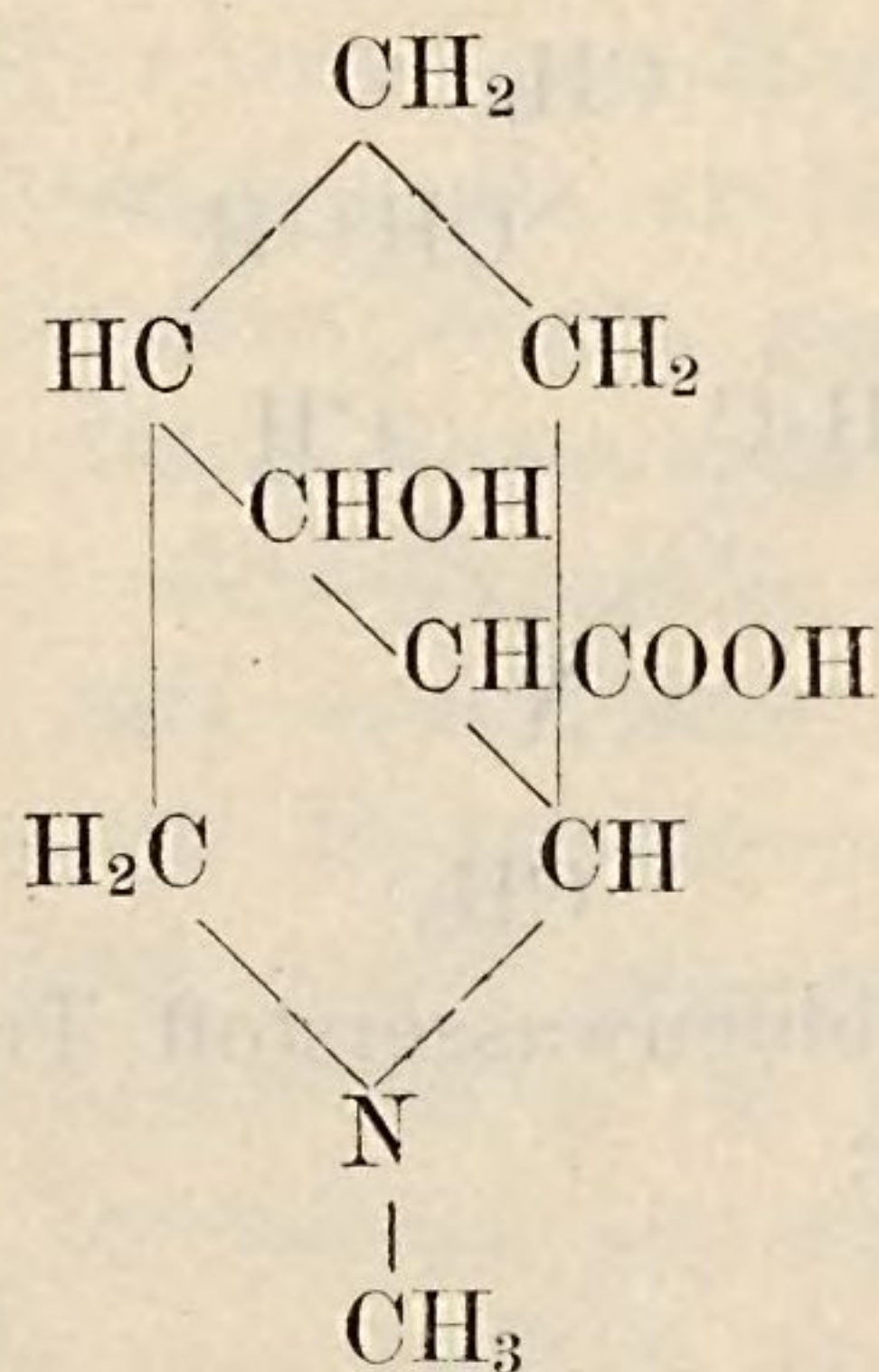


Für den Abbau des Tropidins zum Kohlenwasserstoff Tropiliden entwickelte Merling folgende Auffassung:

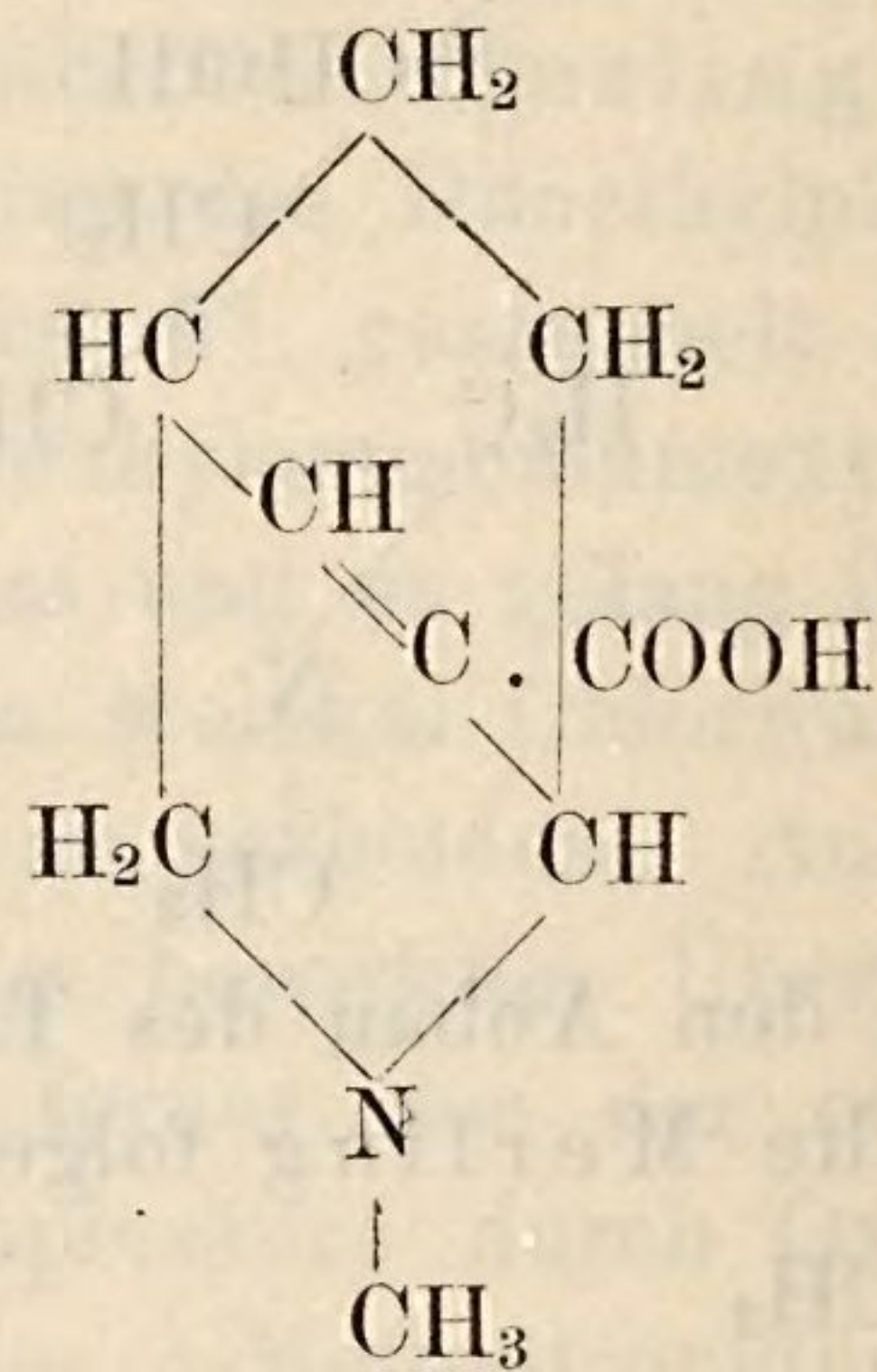


Während die Überführung des α -Methyltropidins in Benzoësäure oder in Dimethylbenzylamin nicht gelang, konnte der Zusammenhang des Tropilidens mit dem Benzol nachgewiesen werden. Der Kohlenwasserstoff addiert nämlich zwei Atome Brom und das Dibromid

zerfällt bei längerem Erhitzen partiell in Benzylbromid und Bromwasserstoff.¹⁾ Den theoretischen Teil seiner Abhandlung „Über das Tropin“ schliesst Merling mit der Aufstellung folgender Formeln für die Spaltungsprodukte des Cocaïns²⁾:

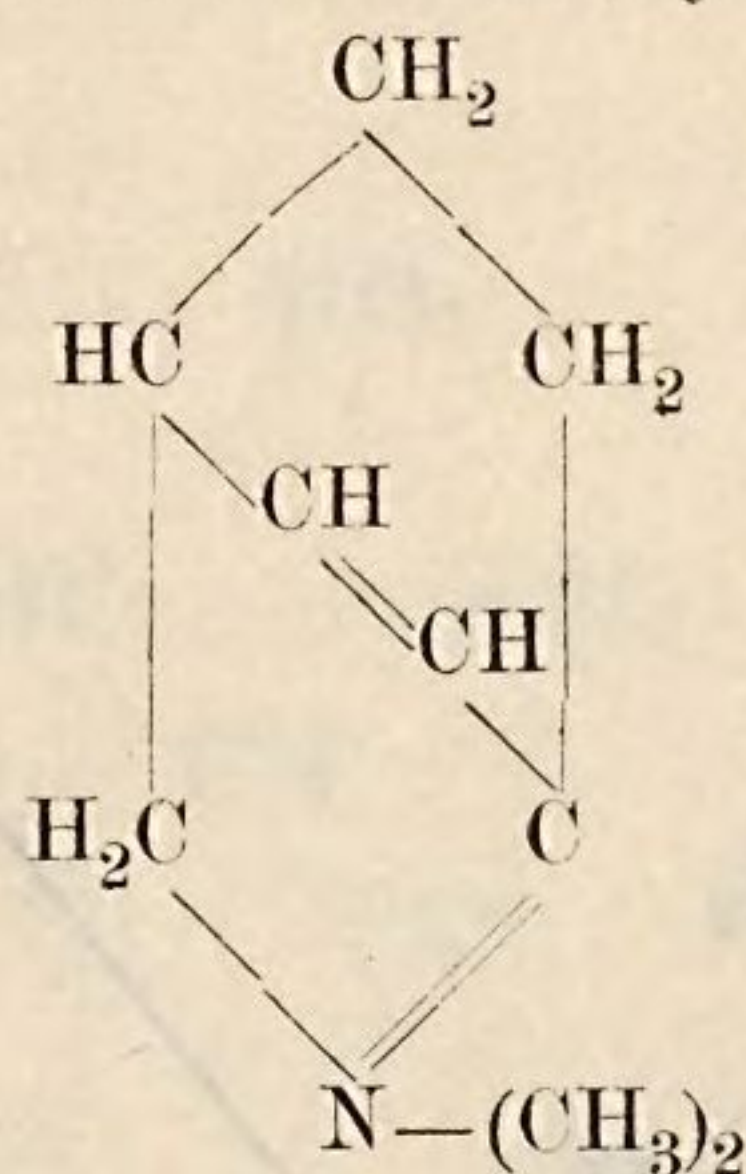


Ecgonin.

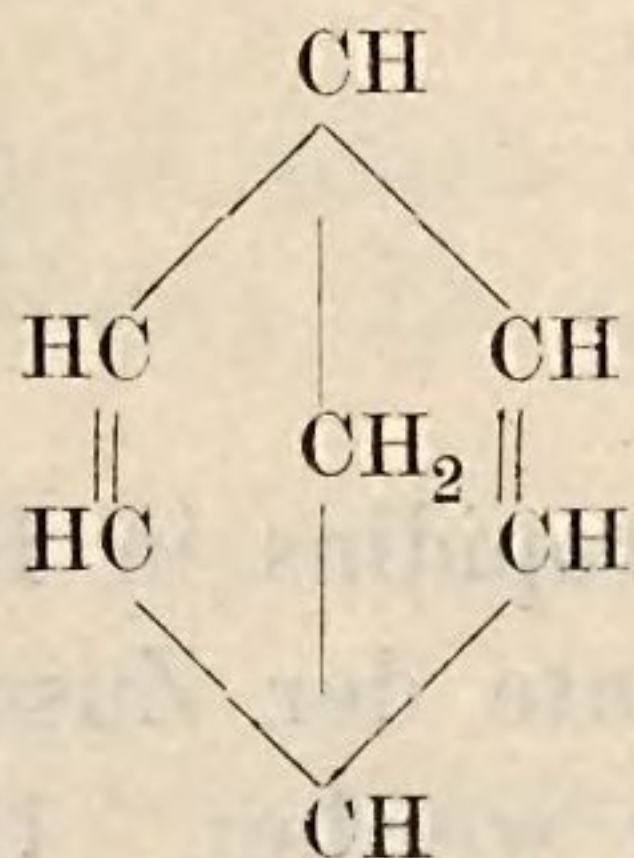


Anhydroecgonin.

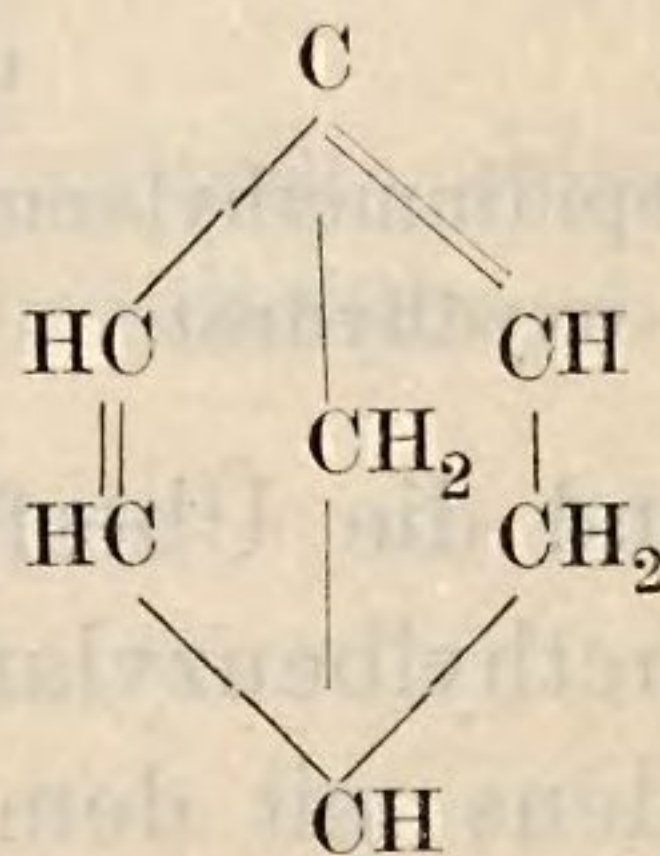
1) Aus Gründen, deren Erörterung an dieser Stelle ich mir versagen muss, erachte ich eine geschlossene Formel für α -Methyltropidin, nämlich:



immerhin für nicht ausgeschlossen und ich halte darum das Fehlen eines direkten Beweises für die Merling'sche Formel der Base für bedauerlich. — Dass die von Merling für den Kohlenwasserstoff Tropiliden allein in Erwägung gezogene Formel keineswegs eindeutig bewiesen ist, werde ich im folgenden Kapitel zeigen; ich bin nämlich zu der Ansicht gelangt, dass in diesem Körper die Kombination zweier Cyklopentenringe vorliegt:



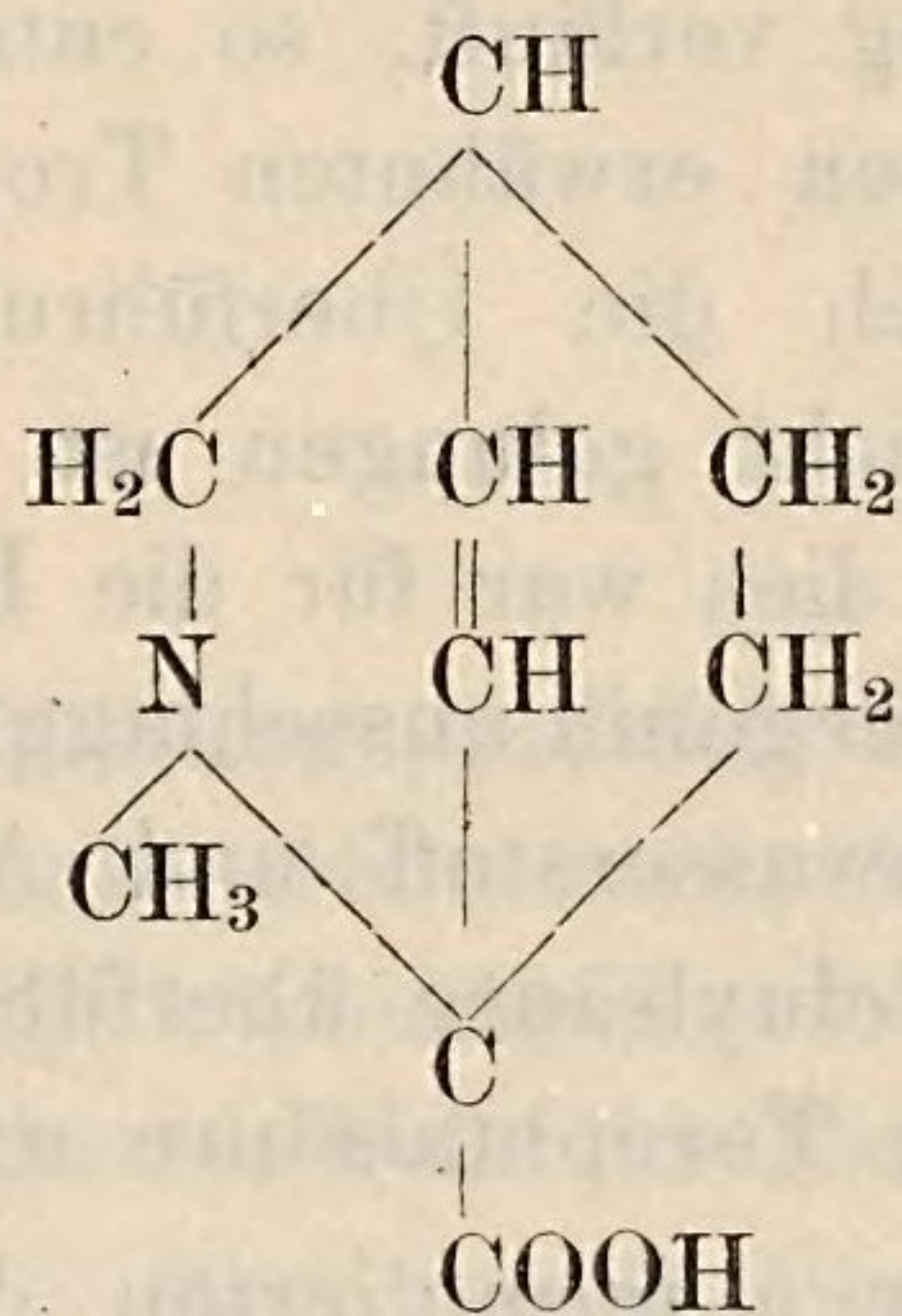
oder wahrscheinlicher:



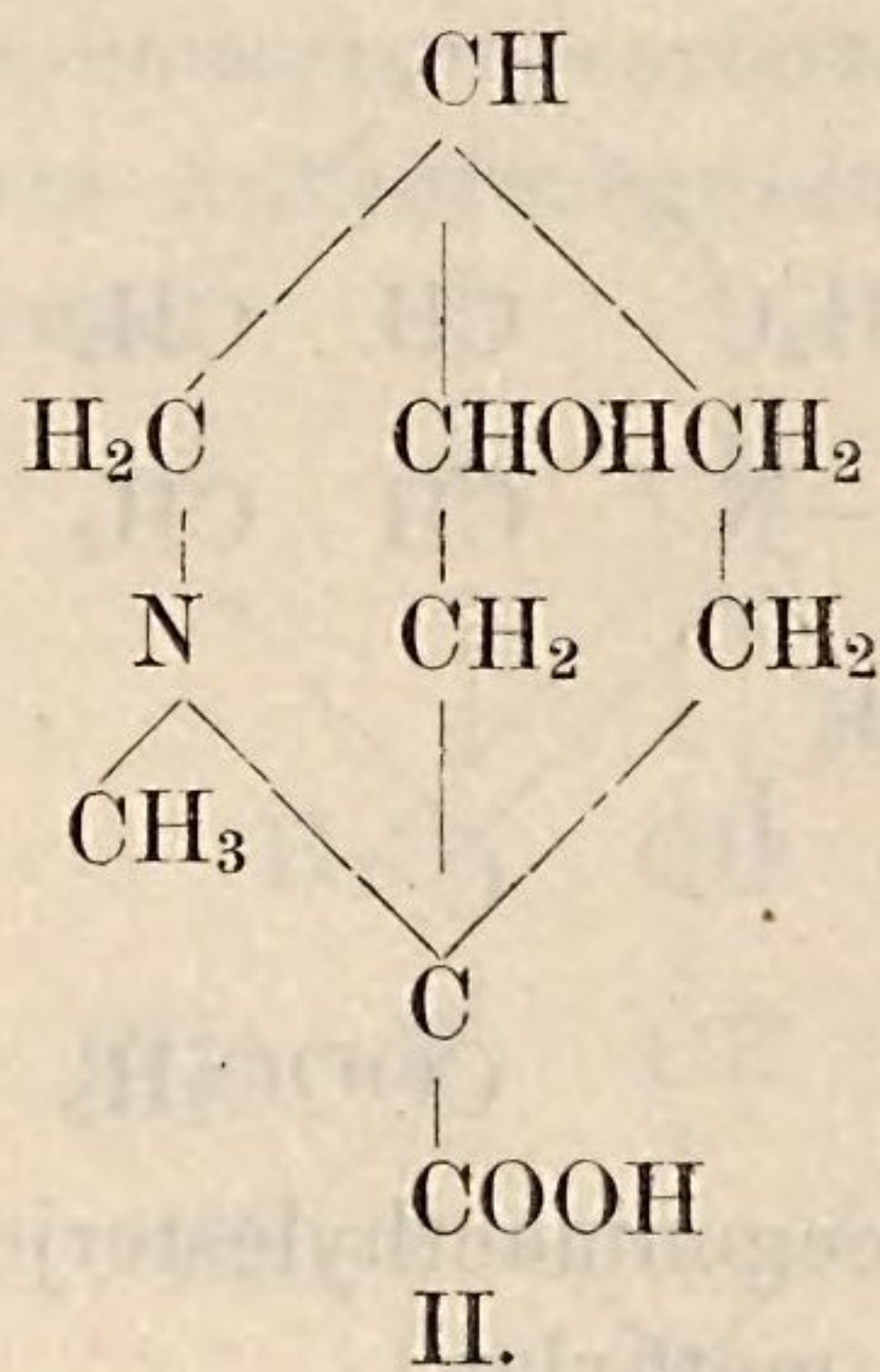
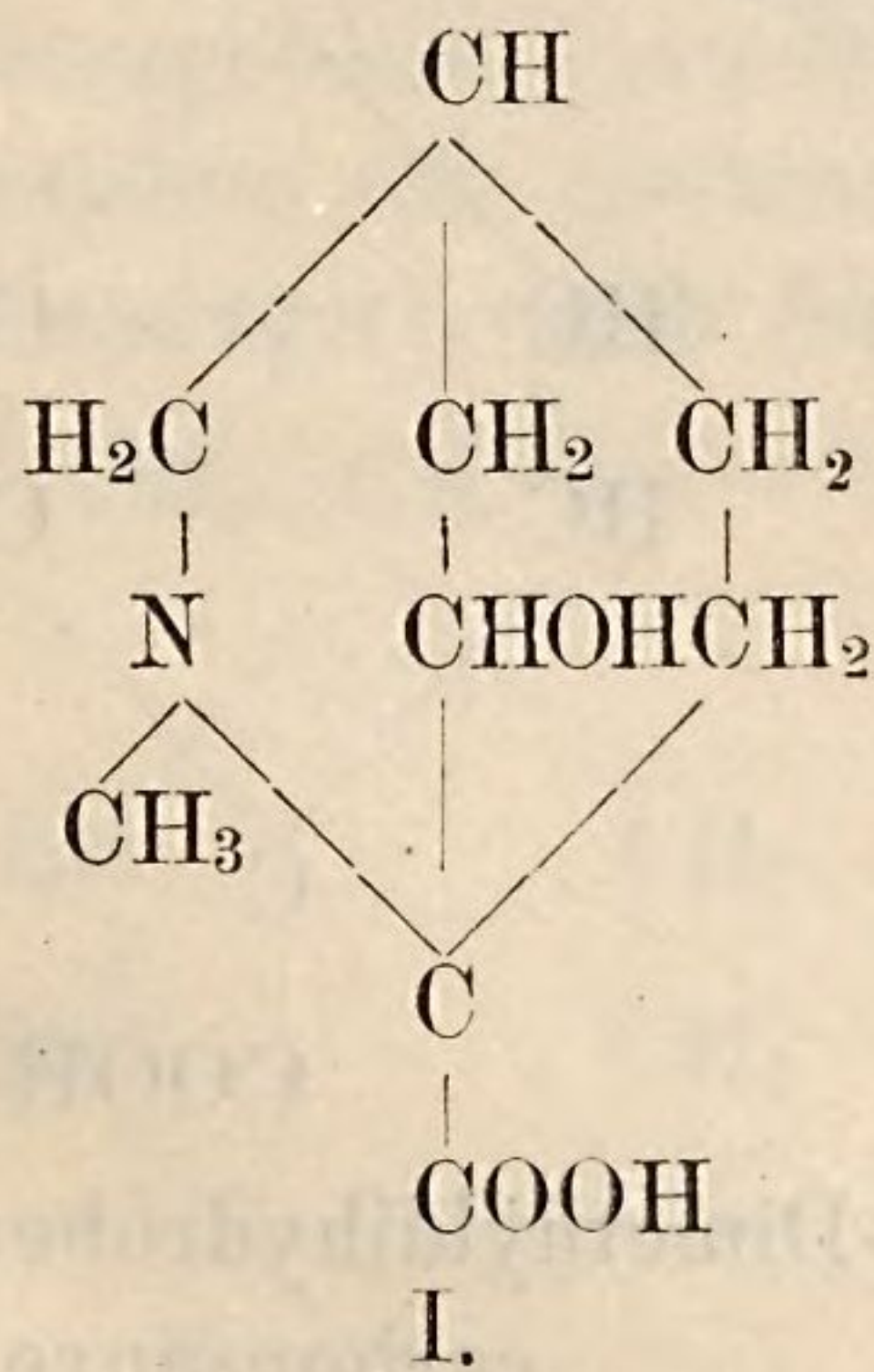
2) Ber. 24, 3116.

Diese Annahme der Stellung des Carboxyls war indessen willkürlich und sie hat sich in der Folge als unrichtig erwiesen.

Im vorigen Jahre veröffentlichten Einhorn und Tahara¹⁾ eine Abhandlung „Über die Konstitution des Anhydroecgonins“, welche den Beweis für folgende Konstitutionsformel dieser Base erbringt:



und für das Ecgonin zwischen zwei durch die Stellung des Hydroxyls verschiedenen Formeln die Wahl lässt:



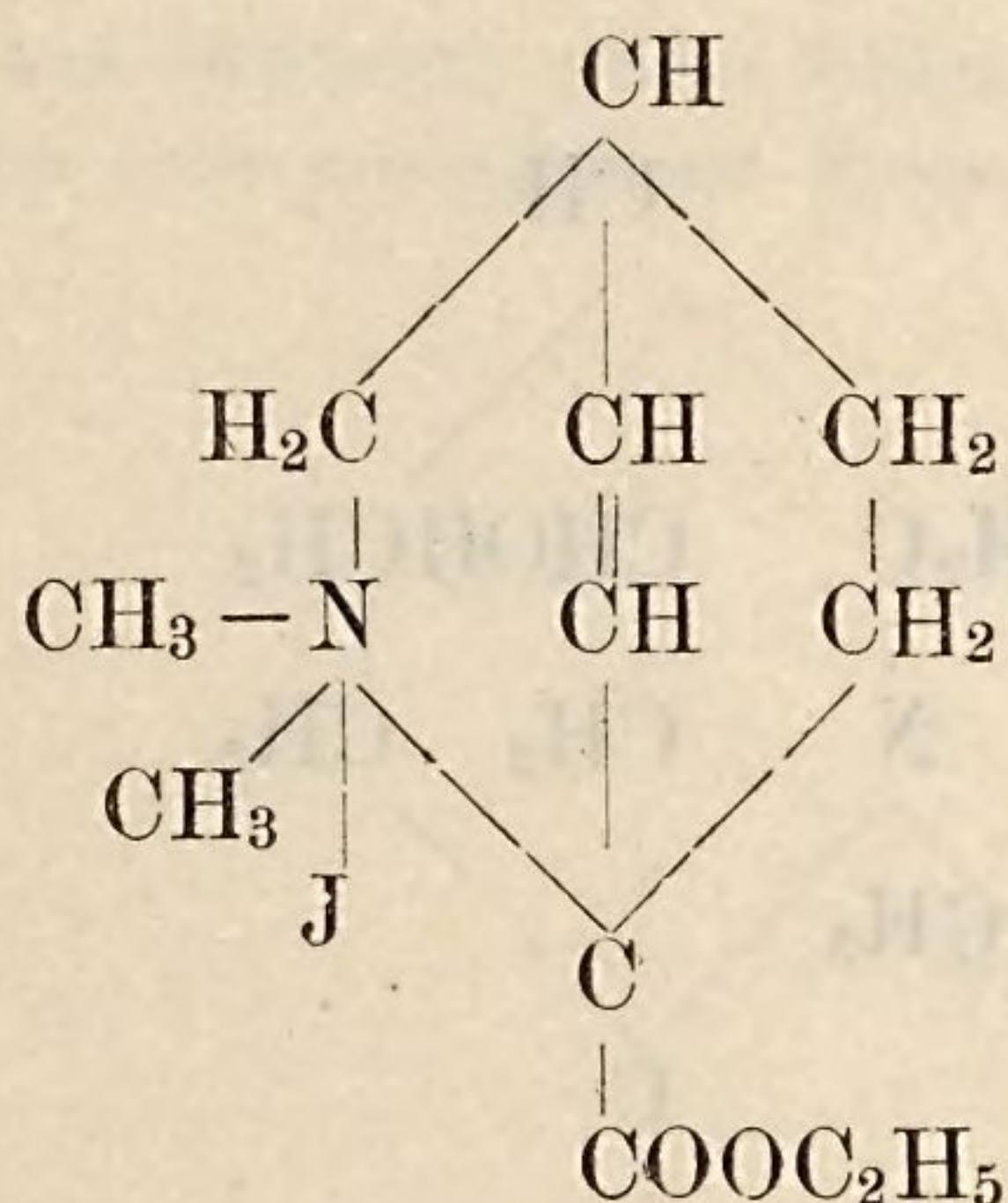
Die erstere wird als wahrscheinlicher bezeichnet, da es bisher nicht gelungen ist, ein γ -Lacton des Ecgonins darzustellen.

Einhorn und Tahara erhielten durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters statt der freien Ammoniumbase des Esters eine wasserärmere Verbindung basischen Charakters, welcher sie die Konstitution einer p-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure zuschrieben. Beim Kochen mit Alkali entsteht

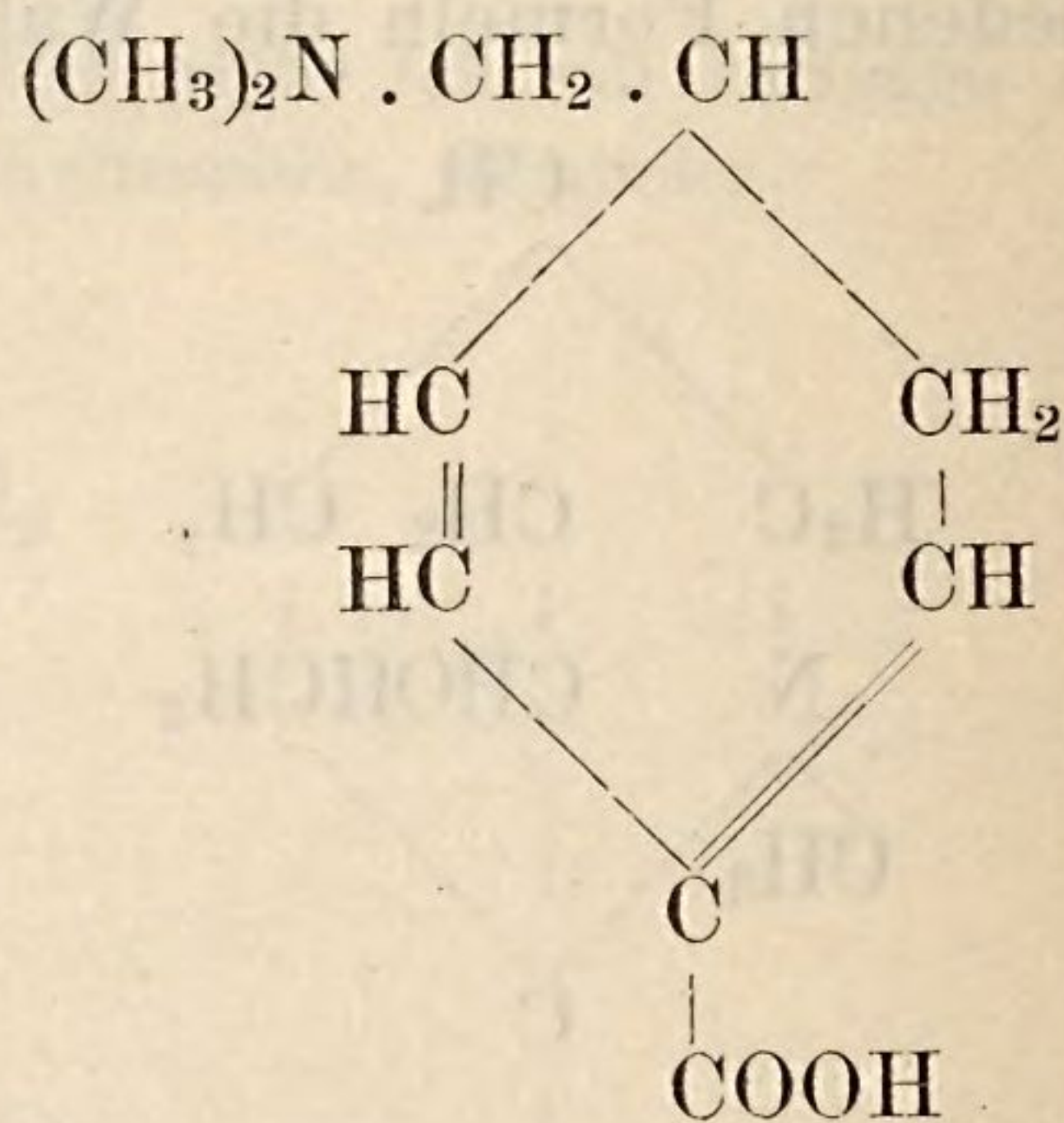
1) Ber. 26, 324.

sowohl direkt aus dem Anhydroecgoninesterjodmethylat wie aus diesem stickstoffhaltigen Zwischenprodukt eine Säure von der empirischen Formel $C_8H_8O_2$, welche ursprünglich p-Methylenmonohydrobenzoësäure genannt wurde, aber strenger als $\Delta^{2,6}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure zu bezeichnen ist. Wie der ganze Abbau des Anhydroecgonins demjenigen des Tropins analog verläuft, so entspricht die p-Methylen-dihydrobenzoësäure dem oben erwähnten Tropiliden (einem Methylen-dihydrobenzol), wenngleich die Überführung der Säure in den Kohlenwasserstoff noch nicht gelungen ist. Die p-Methylen-dihydrobenzoësäure liess sich — dies war für die Bestimmung der Stellung des Carboxyls in Anhydroecgonin ausschlaggebend — durch Addition von zwei Molekülen Bromwasserstoff und Abspaltung derselben mit Alkali in die isomere p-Toluylsäure überführen; letztere wurde zur sicheren Identifizierung zu Terephtalsäure oxydiert.

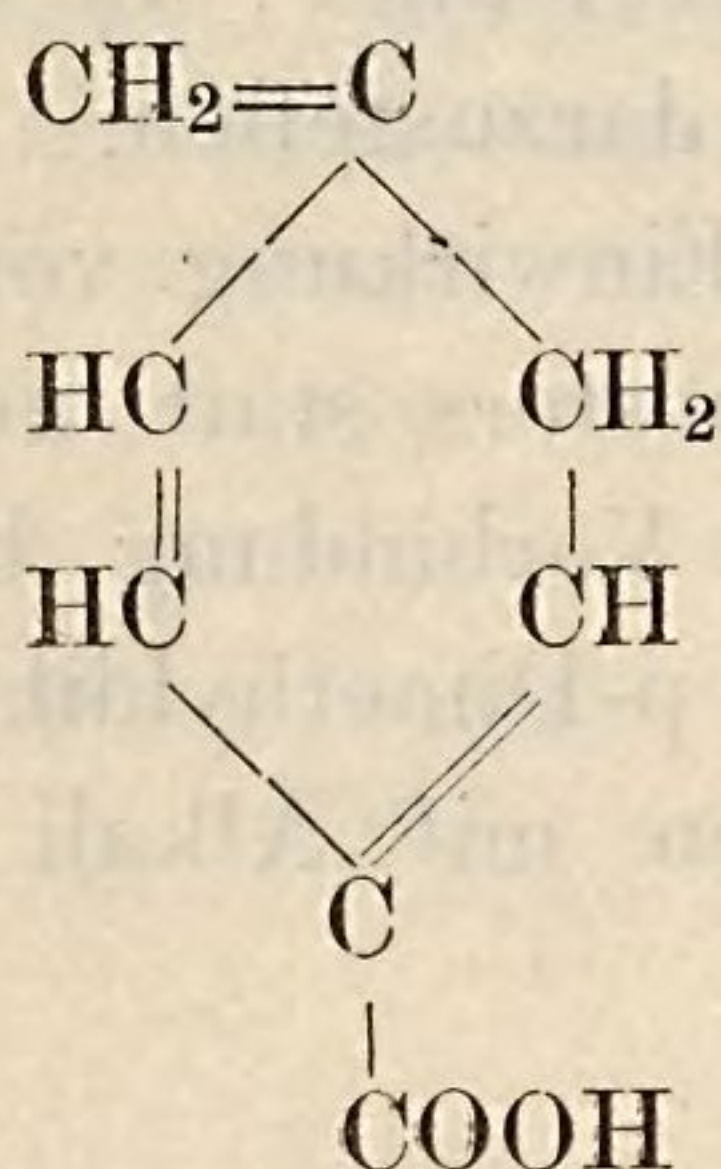
Einhorn und Tahara formulierten den Abbau des Anhydroecgonins zu Terephtalsäure in folgender Weise :



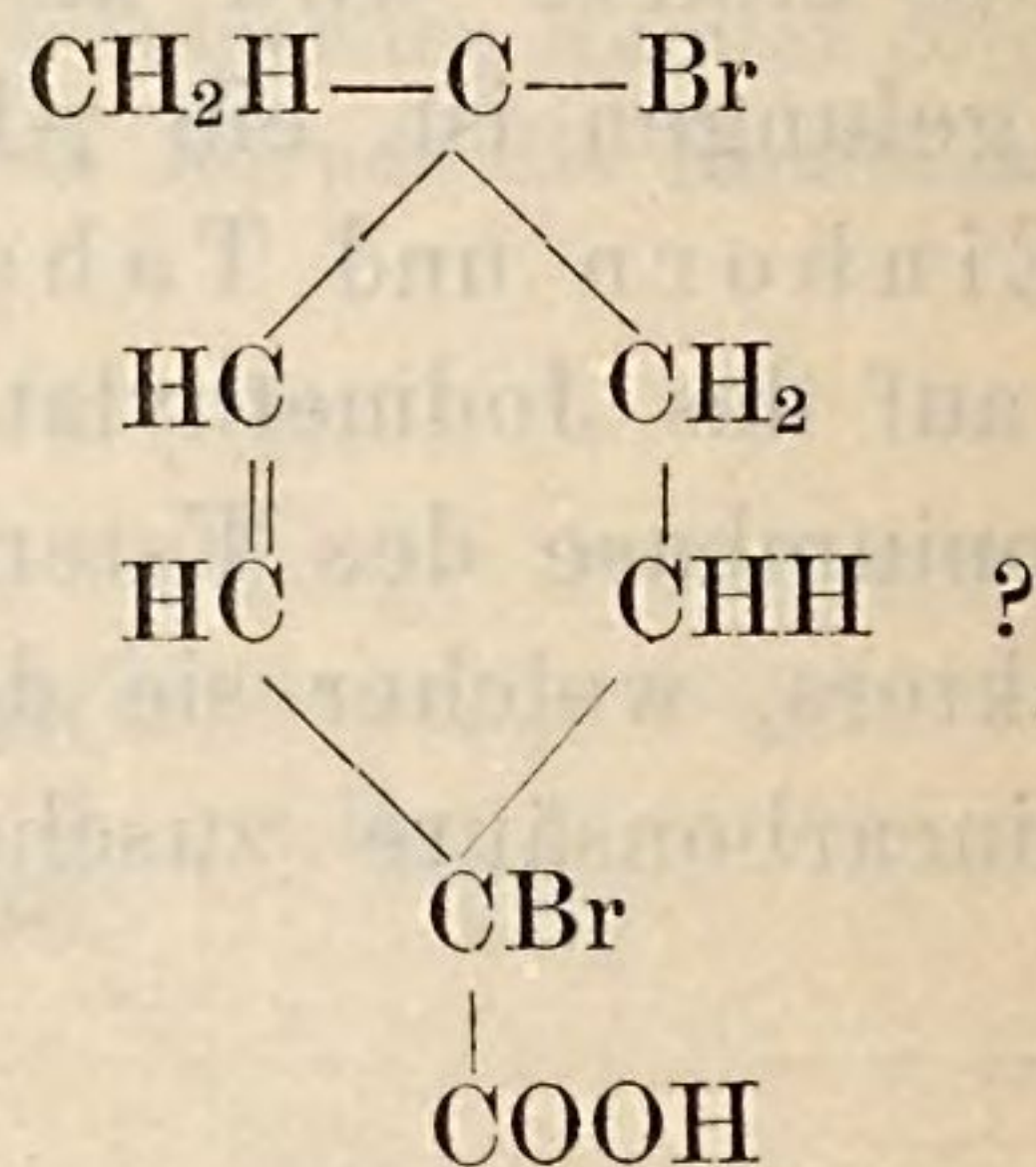
Anhydroecgoninaethylesterjod-methylat.



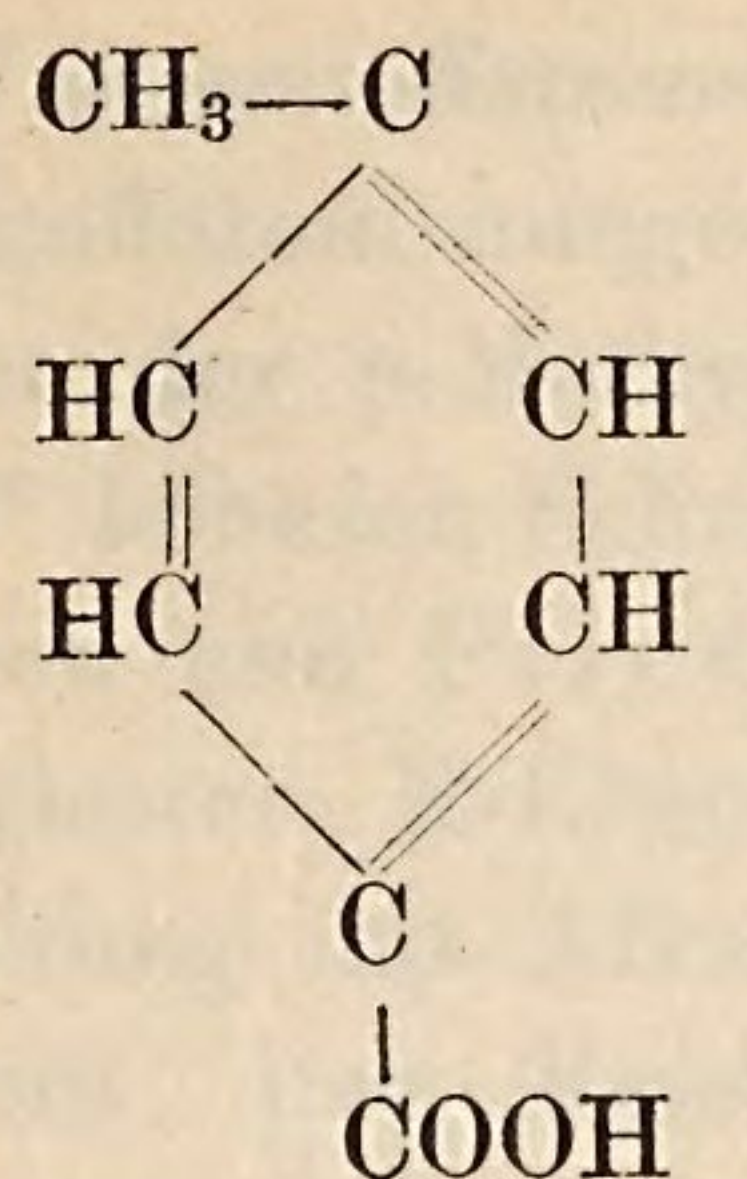
p-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure.



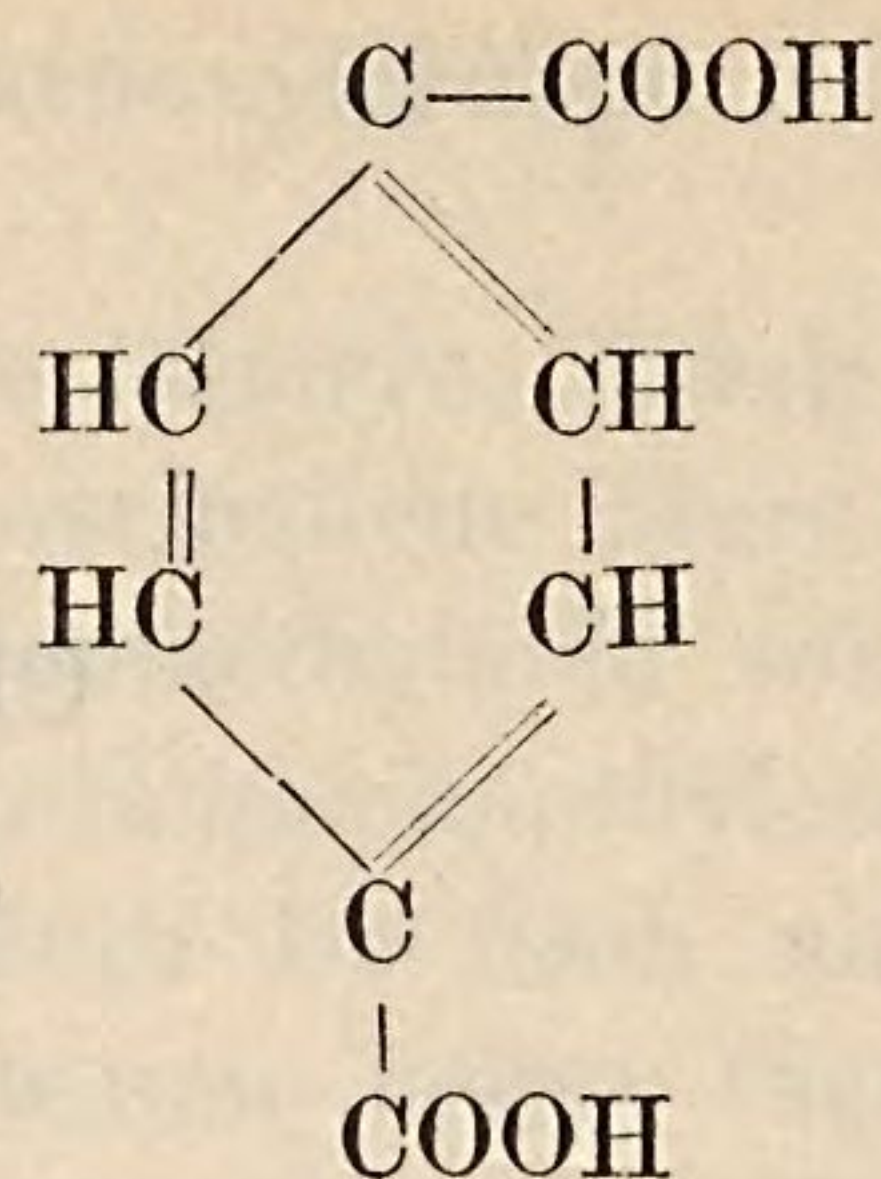
p-Methylen-dihydrobenzoësäure.



p-Toluylsäuredihydrobromid.

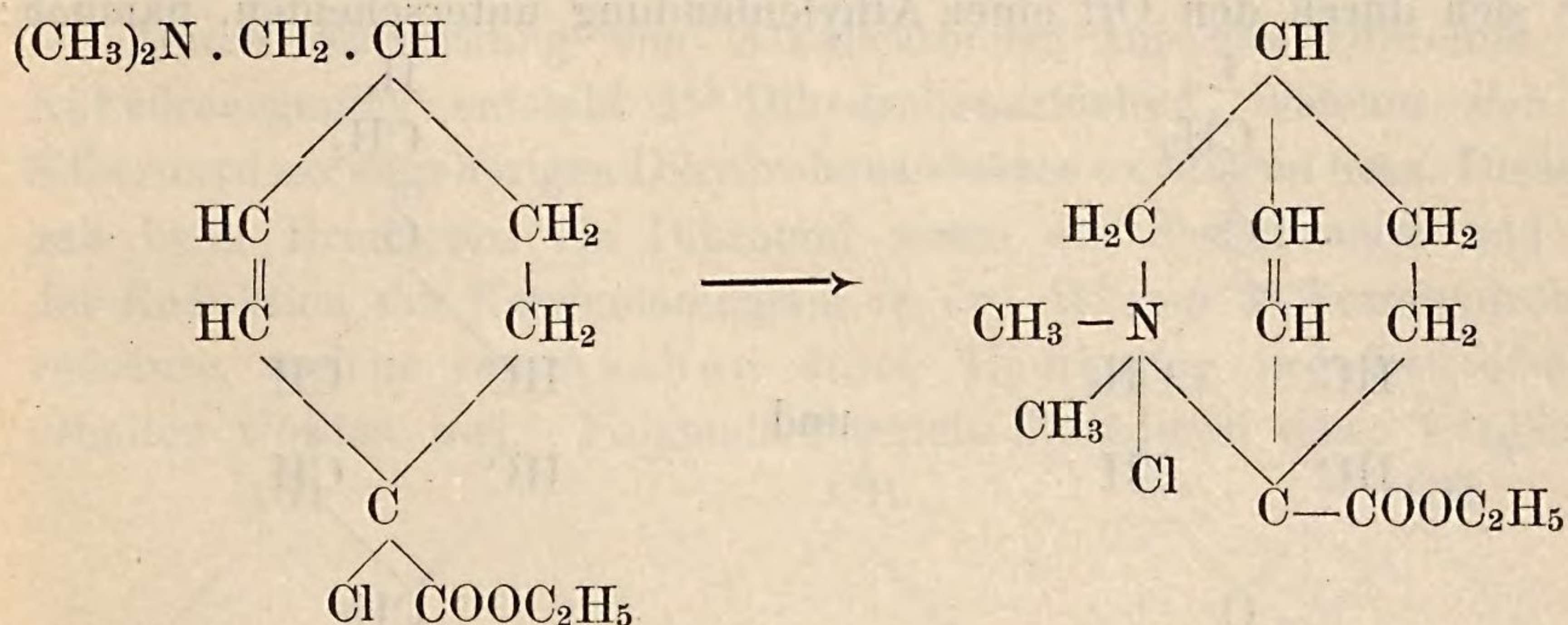


p-Toluylsäure

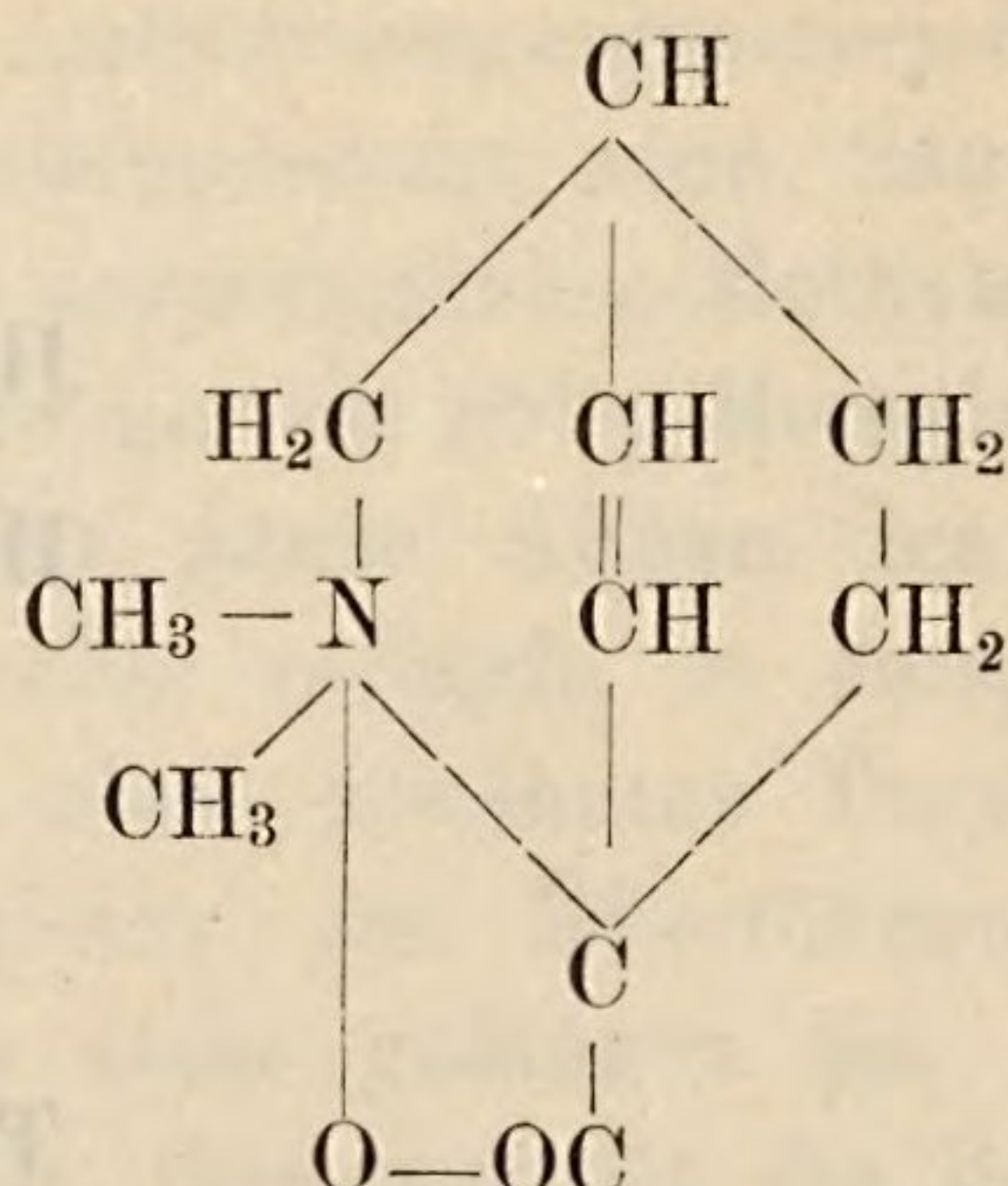


Terephtalsäure.

Das intermediäre Spaltungsprodukt des Anhydroecgonins, die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure, liess sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung wieder in Anhydroecgonin, nämlich in das Chlormethylat des Esters, überführen. Einhorn und Tahara nahmen an, dass dieser Vorgang der Ringschliessung analog verläuft wie die von Merling beobachtete Rückbildung von Tropidin aus Hydrochlor- α -Methyltropidin, dass sich also intermediär ein — noch nicht isoliertes, sondern hypothetisches — Chlorwasserstoffadditionsprodukt des p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäureesters bildet, welches sich intramolekular in das Anhydroecgoninesterchlormethylat umlagert, nach folgendem Schema:

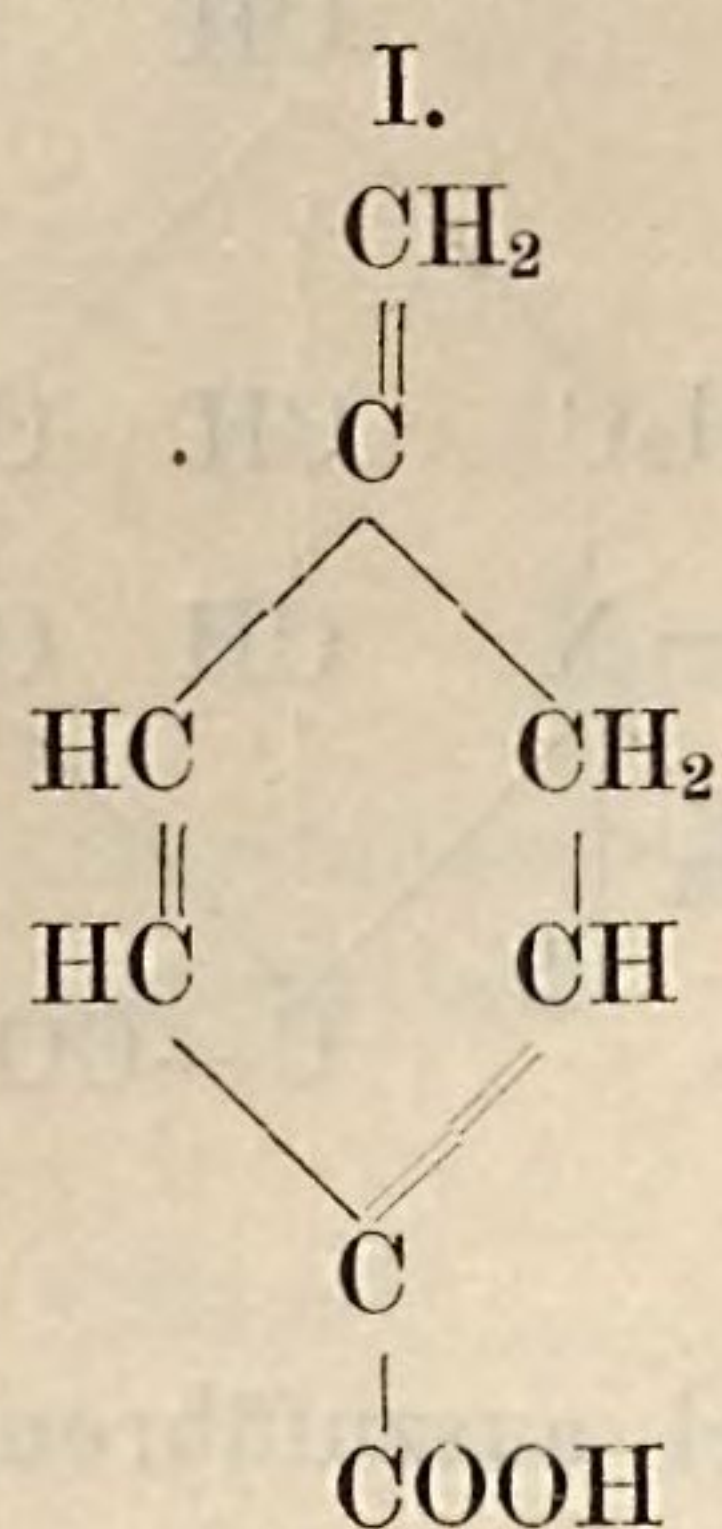


Unabhängig von der im folgenden Kapitel auszuführenden Diskussion der Konstitution der p-Methyldihydrobenzoësäure, welche sich auf experimentelles Material stützt, möchte ich an dieser Stelle kurz erwähnen, dass ich die von Einhorn und Tahara für die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure aufgestellte Konstitutionsformel nicht als sicher bewiesen erachte; ich halte dieses Zwischenprodukt der Spaltung, von welchem saure Eigenschaften sich nicht nachweisen liessen, für ein Methylbetain des Anhydroecgonins von der Formel:

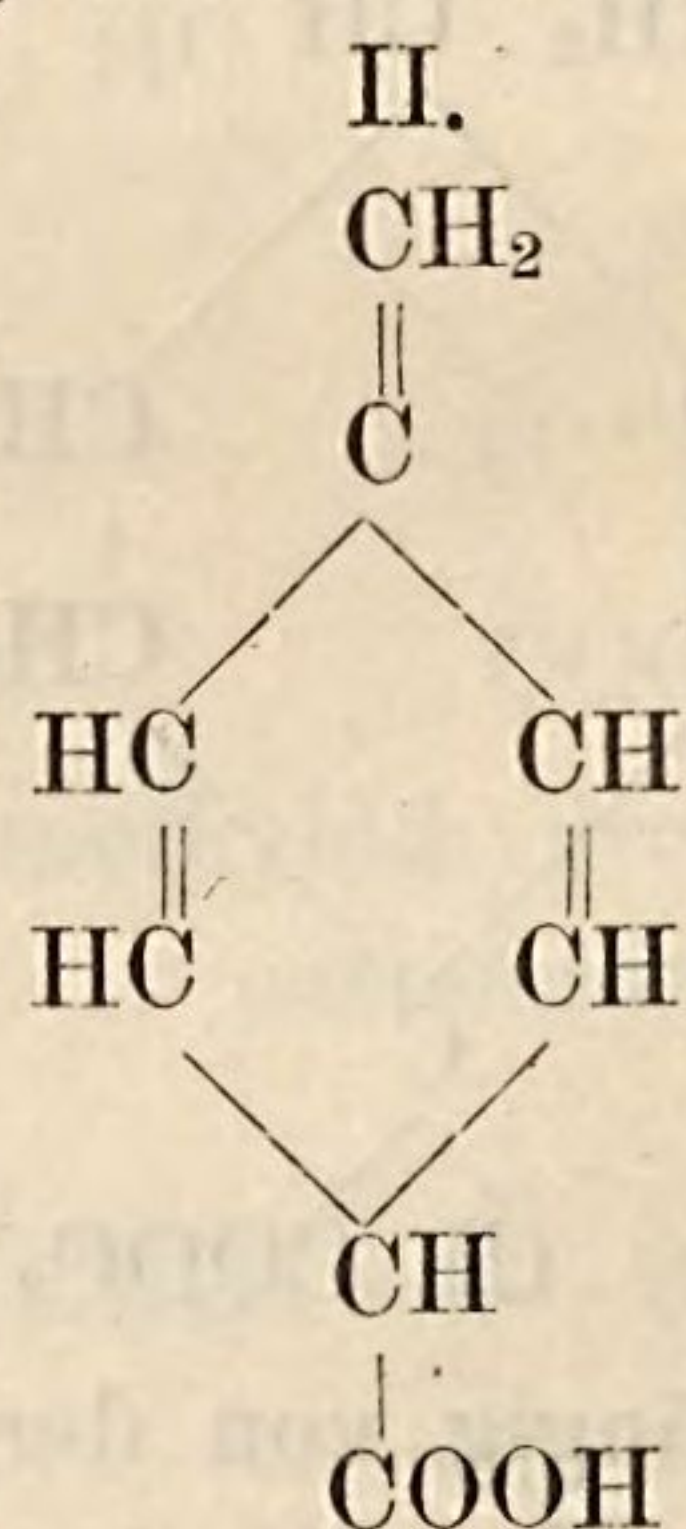


analog den von Claus¹⁾, Hantzsch²⁾ und Roser³⁾ in der Pyridin- und Chinolinreihe beobachteten Säurebetainen. Durch meine Formulierung würde sich nicht nur die so leicht zu bewirkende Überführung des Spaltungsproduktes in Anhydroecgoninderivate ungezwungen erklären lassen, sondern auch die von Einhorn⁴⁾ schon früher beobachtete Entstehung der fraglichen Base und ihres jodwasserstoffsäuren Salzes aus dem Jodmethylat des Cocaïns. Es besteht die Absicht, diese interessante Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Für eine p-Methylen-dihydrobenzoësäure, welche drei doppelte Bindungen enthält, sind überhaupt nur zwei Konstitutionsformeln möglich, die sich durch den Ort einer Äthylenbindung unterscheiden, nämlich:



und



$\Delta^{2,6}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure. $\Delta^{2,5}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure.

Aus den Zersetzungsprodukten des Cocaïns, Anhydroecgonin wie Ecgonin, kann wohl nur eine Methylen-dihydrobenzoësäure von der ersten Formel entstehen, da eine Addition bzw. eine Verschiebung

1) Ber. 18, 362 und 1305.

2) Ber. 19, 31.

3) Lieb. Ann. 234, 116.

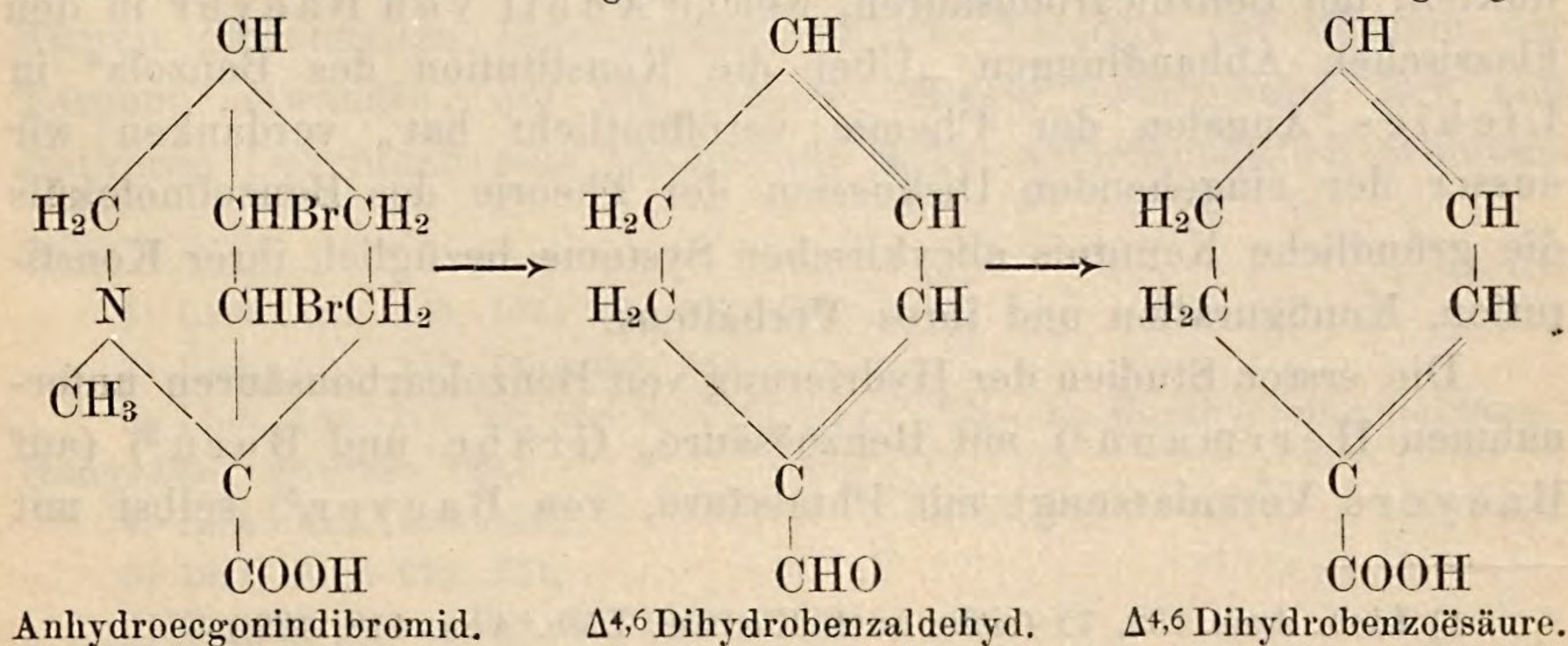
4) Ber. 21, 3042.

eines Wasserstoffatoms an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom ausgeschlossen erscheint.

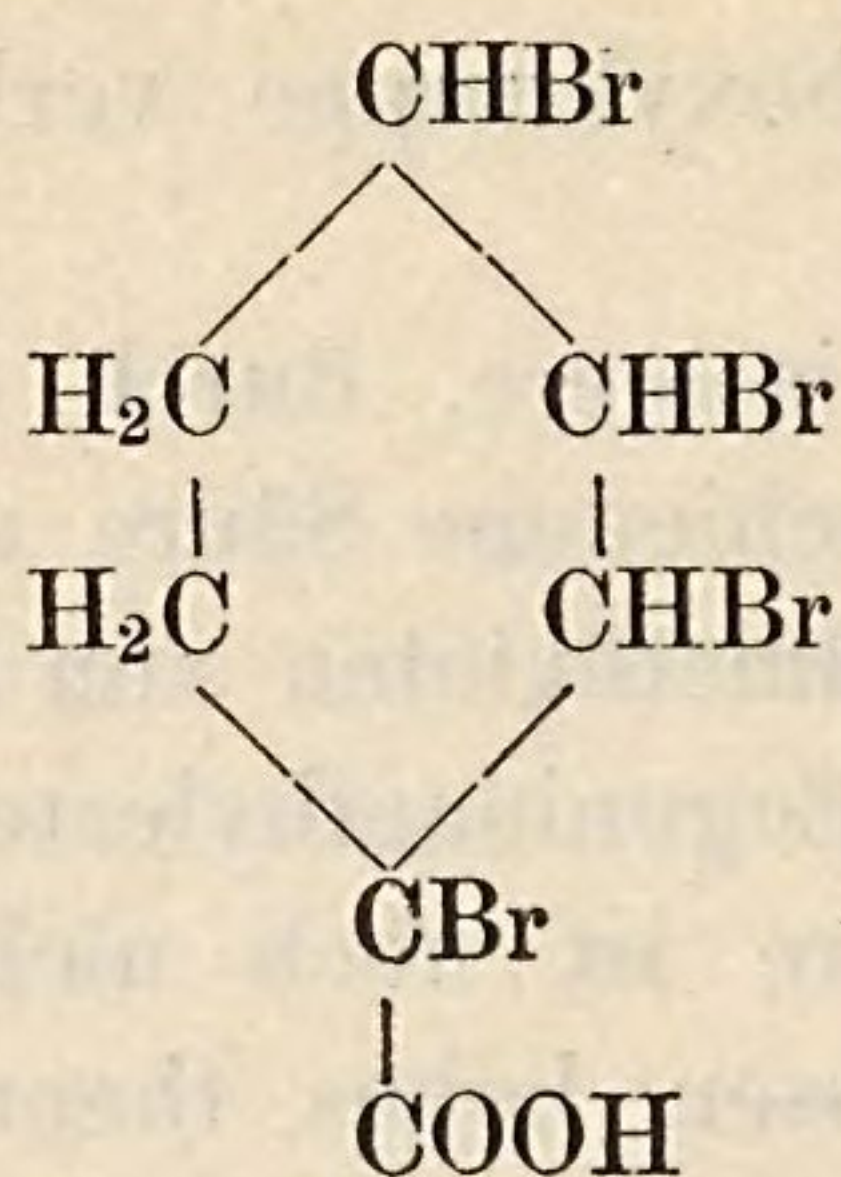
Eine der p-Methylen-dihydrobenzoesäure isomere, durch den um etwa 20° höheren Schmelzpunkt von ihr unterschiedene Säure erhielten Einhorn und Friedländer¹⁾ aus den Jodmethylenen von R-Ecgoninaethylester, R-Ecgoninmethylester und L-Ecgoninaethylester durch die Spaltung mit Alkali. Diese isomere Säure ist noch nicht näher untersucht, ihre Existenz beansprucht indessen hohes theoretisches Interesse und Berücksichtigung bei der Erörterung der Konstitution der Anhydroecgoninspaltungssäure. Nach den soeben entwickelten Anschauungen dürfte beiden Isomeren die gleiche Konstitution zuzuerkennen sein; für die Annahme zweier configurationsisomerer $\Delta^{2,6}$ -p-Methylen-dihydrobenzoesäuren scheint mir aber jede Erklärung zu fehlen.

Die von Einhorn und Tahara entwickelten neuen Anschauungen über die Konstitution des Anhydroecgonins ermöglichten die ungezwungene Erklärung einer Reihe schon früher beobachteter Reaktionen dieser Base, von welcher hier nur eine, die von Einhorn und Eichengrün²⁾ aufgefundene, von Einhorn³⁾ neuerdings eingehend untersuchte und neu gedeutete Dihydrobenzaldehydreaktion Erwähnung finden soll.

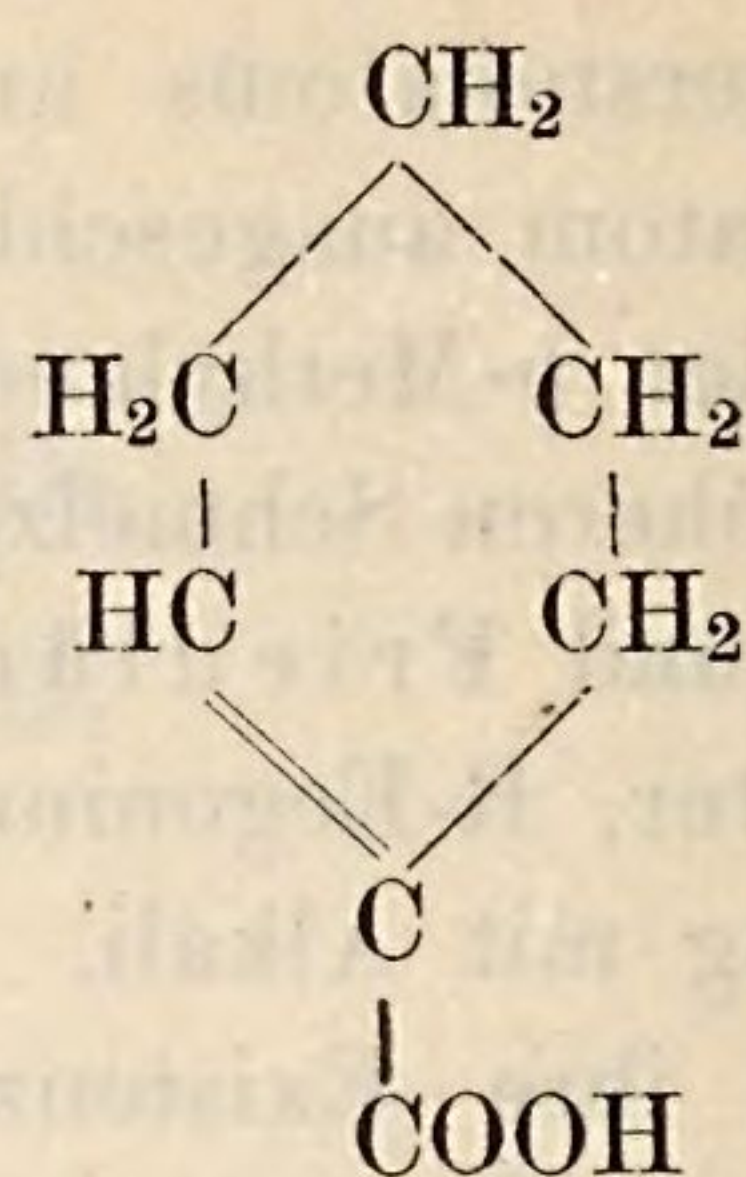
Durch Einwirkung von Alkalicarbonat auf das Dibromid des Anhydroecgonins entsteht $\Delta^{4,6}$ Dihydrobenzaldehyd, welcher sich mit Silberoxyd zur zugehörigen Dihydrobenzoesäure oxydieren liess. Dieselbe gab beim Bromieren ein Dibromid sowie ein Tetrabromid und bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Wärme Δ^1 Tetrahydrobenzoesäure, welche von Aschau durch Hydrierung der Benzoesäure erhalten worden war. Folgende Formeln illustrieren diese Vorgänge:



1) Ber. 26, 1482 (1490) und Albert Friedländer: Über Nor-Rechts-Ecgonin, Inaug.-Diss. München 1893. — 2) Ber. 23, 2870. — 3) Ber. 26, 451.



Dihydrobenzoësäuretetrabromid.

 Δ^1 Tetrahydrobenzoësäure.

Die eigenartige p-Methylen-dihydrobenzoësäure, welcher die Formulierung von Einhorn und Tahara zwei direkt verbundene Doppelbindungen im Kern und eine Doppelbindung in der Seitenkette zuschrieb, sollte ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Untersuchung hydrierter p-Toluylsäuren darstellen und musste besonderes Interesse beanspruchen für das Studium der verschiedenen Doppelbindungen bezüglich ihres Sättigungsbestrebens.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. Alfred Einhorn unternahm ich die Untersuchung der Reduktion der p-Methylen-dihydrobenzoësäure und bin dabei zu überraschenden Ergebnissen bezüglich der Konstitution der Reduktionsprodukte und mittelbar auch bezüglich der Konstitution der Ausgangsverbindung gelangt.

II. Über die Reduktion und Konstitution der p-Methylen-dihydrobenzoësäure.

Den zahlreichen und umfassenden Untersuchungen über die Reduktion der Benzolcarbonsäuren, welche Adolf von Baeyer in den klassischen Abhandlungen „Über die Konstitution des Benzols“ in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlicht hat, verdanken wir ausser der eingehenden Diskussion der Theorie des Benzolmoleküls die gründliche Kenntnis alicyclischer Systeme bezüglich ihrer Konstitution, Konfiguration und ihres Verhaltens.

Die ersten Studien der Hydrierung von Benzolcarbonsäuren unternahmen Herrmann¹⁾ mit Benzoësäure, Gräbe und Born²⁾ (auf Baeyers Veranlassung) mit Phtalsäure, von Baeyer³⁾ selbst mit

1) Lieb. Ann. 132, 75 (siehe auch Kolbe, Lieb. Ann. 118, 122.)

2) Lieb. Ann. 142, 330.

3) Lieb. Ann. Suppl. VII, 1; Lieb. Ann. 166, 325.

Mellithsäure. Nach längerer Unterbrechung nahm im Jahre 1886 Adolf von Baeyer die Untersuchungen über Hydrobenzolcarbonsäuren wieder auf, um auf experimentellem Wege das Problem der Konstitution der aromatischen Verbindungen zu lösen und führte die Reduktion der Terephtalsäure¹⁾, Phtalsäure²⁾ und Isophtalsäure³⁾, sowie der α - und β -Naphthoësäure⁴⁾ aus; ihm folgte Ossian Aschan⁵⁾ mit dem gründlichen Studium der Hydrobenzoësäuren.

In allen diesen Fällen bediente sich die experimentelle Forschung genau bekannter und relativ leicht zugänglicher Ausgangsverbindungen als einer zuverlässigen Grundlage; es gelang ihr, ein neues, für die Theorie der Kohlenstoffverbindungen äusserst wichtiges Gebiet zu erschliessen, das der „alicyklischen“⁶⁾ Verbindungen, welchem eine vermittelnde Stellung zwischen den früher scharf geschiedenen Gruppen der aliphatischen und der aromatischen Körper zukommt.

Zu den wertvollsten Resultaten der oben angeführten Arbeiten gehören vorzügliche, heute uns unentbehrliche Methoden für die Untersuchung hydrierter Verbindungen, z. B. die v. Baeyer'sche Permanganat-Methode⁷⁾ zur Erkennung ungesättigter, zur Reinigung gesättigter Körper und v. Baeyers systematische Abbaumethode⁸⁾ durch Bromierung der perhydrierten Verbindung und Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Substitutionsprodukt, ein Verfahren, das für die Konstitutionsbestimmung der partiell hydrierten Verbindungen die zuverlässigste Grundlage schafft.

Das gründliche Studium der synthetischen hydrierten Benzolderivate, wobei auf die lückenlose experimentelle Bestätigung der neu entwickelten theoretischen Anschauungen der grösste Wert gelegt worden war, sollte bald glänzende Früchte zeitigen. Adolf von Baeyer selbst war es, der die auf dem Gebiete der reduzierten Säuren gewonnenen Erfahrungen auf das Studium der Chemie der Terpene anwandte, auf ein Gebiet, dessen Erforschung sich seit mehreren Dezennien eine bedeutende Schar wissenschaftlich arbeiten-

1) Lieb. Ann. 245, 103; 251, 257; 258, 1.

2) Lieb. Ann. 258, 145; 269, 145.

3) Lieb. Ann. 276, 255 und V. Villiger: „Über die Hexahydroisophtalsäure,“ Inaug.-Diss. München 1893.

4) Lieb. Ann. 266, 169.

5) Lieb. Ann. 271, 231.

6) Bamberger, Ber. 25, 1138.

7) Lieb. Ann. 245, 146.

8) Lieb. Ann. 245, 116 und 182.

der Chemiker gewidmet, für deren Kenntniss die Arbeiten besonders von Wallach und seiner Schule u. a. ein immenses empirisches Material angehäuft hatten. Allen diesen Untersuchungen war es versagt geblieben, die wünschenswerte Klarheit zu schaffen auf dem grossen dunklen Felde, wohl hauptsächlich, weil man bei den Versuchen der Konstitutionsermittlung von den Dihydroverbindungen ausging, anstatt sich der sicheren Methode des systematischen Abbaus der perhydrierten Verbindung zu bedienen.

So blieb es v. Baeyer vorbehalten, die Wissenschaft durch die erste Synthese eines Terpens¹⁾, durch sichere Ortsbestimmungen in der Terpenreihe²⁾, sowie durch die Auffindung der Cistransisomerie in der Terpenreihe³⁾ zu bereichern.

Es ist zu hoffen, dass eine zweite bedeutende Anwendung der Erfahrungen, welche wir den von Baeyer'schen Untersuchungen über hydrierte Benzolcarbonsäuren verdanken, z. B. gerade der oben angeführten Methoden, in nicht zu ferner Zukunft über die Konstitution der Naphtene und der Naphtensäuren und besonders über die gegenseitigen Beziehungen derselben volles Licht verbreiten wird, über die Natur einer wichtigen Körperklasse, deren Studium im Jahre 1883 von W. Markownikoff⁴⁾ angeregt und von ihm und seiner Schule sowie (besonders das der Naphtensäuren) von Ossian Aschan⁵⁾ unternommen wurde.

Der Gang der vorliegenden Arbeit, bei deren Ausführung ich mit einem Fuss auf dem Cocaingebiet, mit dem anderen auf dem Felde der hydrierten Säuren stand, ist ein ungewöhnlicher.

Die Untersuchung nahm, wie ich in der Einleitung gezeigt habe, von einer Verbindung ihren Ausgang, für deren Konstitution eine plausible Annahme entwickelt, aber nicht zwingend bewiesen war. Das Studium der Reduktion des Körpers erlaubte auf seine Konstitution Schlüsse zu ziehen, welche schliesslich zur völligen Änderung der Ansichten führten, von welchen ich ausgegangen war.

Zur gemässigten Reduktion der durch Spaltung von Anhydroecgoninaethylesterjodmethylat mit Alkali dargestellten p-Methylenhydriobenzoësäure bediente ich mich der Natriumamalgammethode.

1) Ber. 26, 232.

2) Ber. 26, 820; 26, 2267; 26, 2558.

3) Ber. 26, 2861.

4) W. Markownikoff und W. Oglobin: „Untersuchungen über die kaukasische Naphta“ Ann. Chim. [6.] 2, 372, ferner W. Markownikoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889, 2, 130 und Journ. pr. Chem. 45, 561 und 46, 86.

5) Ber. 23, 867; 24, 2710; 25, 3661.

Die Hydrierung dieser Säure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung führt stets zu ungesättigten Verbindungen von der empirischen Formel $C_8H_{12}O_2$, gleichviel ob die Reaktion in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt wird, ob der Überschuss des ätzenden Alkalis abgestumpft wird oder nicht; auf diesem Wege erhielt ich drei isomere Säuren. Ein einheitliches Reduktionsprodukt, nämlich eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure wird durch Hydrierung in der Kälte erhalten. Bei der Reduktion in der Wärme entstehen im allgemeinen Gemenge jener ersten flüssigen und einer festen Säure sowie einer zweiten flüssigen Säure, die durch den Schmelzpunkt ihres Amids sich scharf von der ersten unterscheidet; leider gelang es nur einmal, die letztere rein zu isolieren. Das primäre Reduktionsprodukt der p-Methylen-dihydrobenzoësäure ist ohne Zweifel die in der Kälte aus ihr entstehende flüssige Säure $C_8H_{12}O_2$. Dieselbe lagert sich unter dem Einfluss des Alkalis in der Wärme in die feste isomere Säure um und zwar konnte diese Überführung (durch wiederholtes starkes Einkochen mit Kaliumhydroxyd) quantitativ vorgenommen werden.

Aus dieser Erscheinung liess sich, da die partiell hydrierten Benzolcarbonsäuren sich ja allgemein wie die ungesättigten Säuren der Fettreihe verhalten, der Schluss ziehen, dass eine Äthylenbindung von der labilen, vom Carboxyl getrennten Stellung in die stabile, diesem benachbarte, gewandert ist, wie dies von Baeyer¹⁾ bei der:

$\Delta^{2,5}$ - und $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure

Δ^2 Tetrahydroterephthalsäure

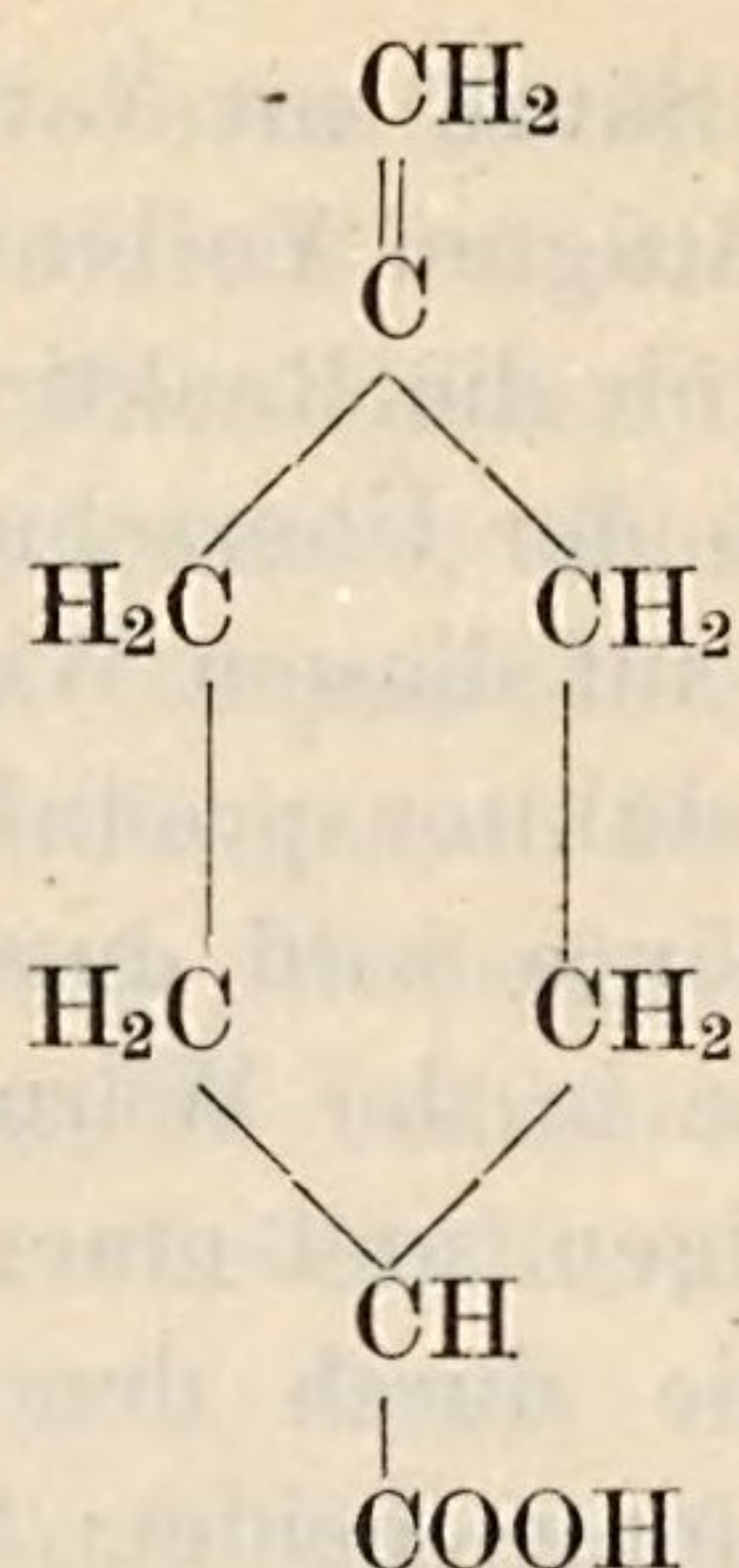
$\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure

Δ^4 Tetrahydrophthalsäure

Aschan²⁾ bei der: Δ^2 Tetrahydrobenzoësäure beobachtet hat. Es konnte mithin gefolgert werden, dass die erste flüssige Säure von der Formel $C_8H_{12}O_2$ eine Äthylenbindung in der β - γ oder Δ^2 -Stellung zum Carboxyl, die feste Säure dagegen in der α - β oder Δ^1 -Stellung enthalte. Der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ entspricht nun sowohl die p-Methylenhexahydrobenzoësäure (nur eine einzige solche ist auf Grund der von v. Baeyer entwickelten Anschauungen möglich), wie auch die Tetrahydro-p-toluylsäuren. Die Überführbarkeit der flüssigen Säure in die feste durch Behandeln mit Alkali, welche entschieden auf die Existenz einer Doppelbindung im Kern hinwies,

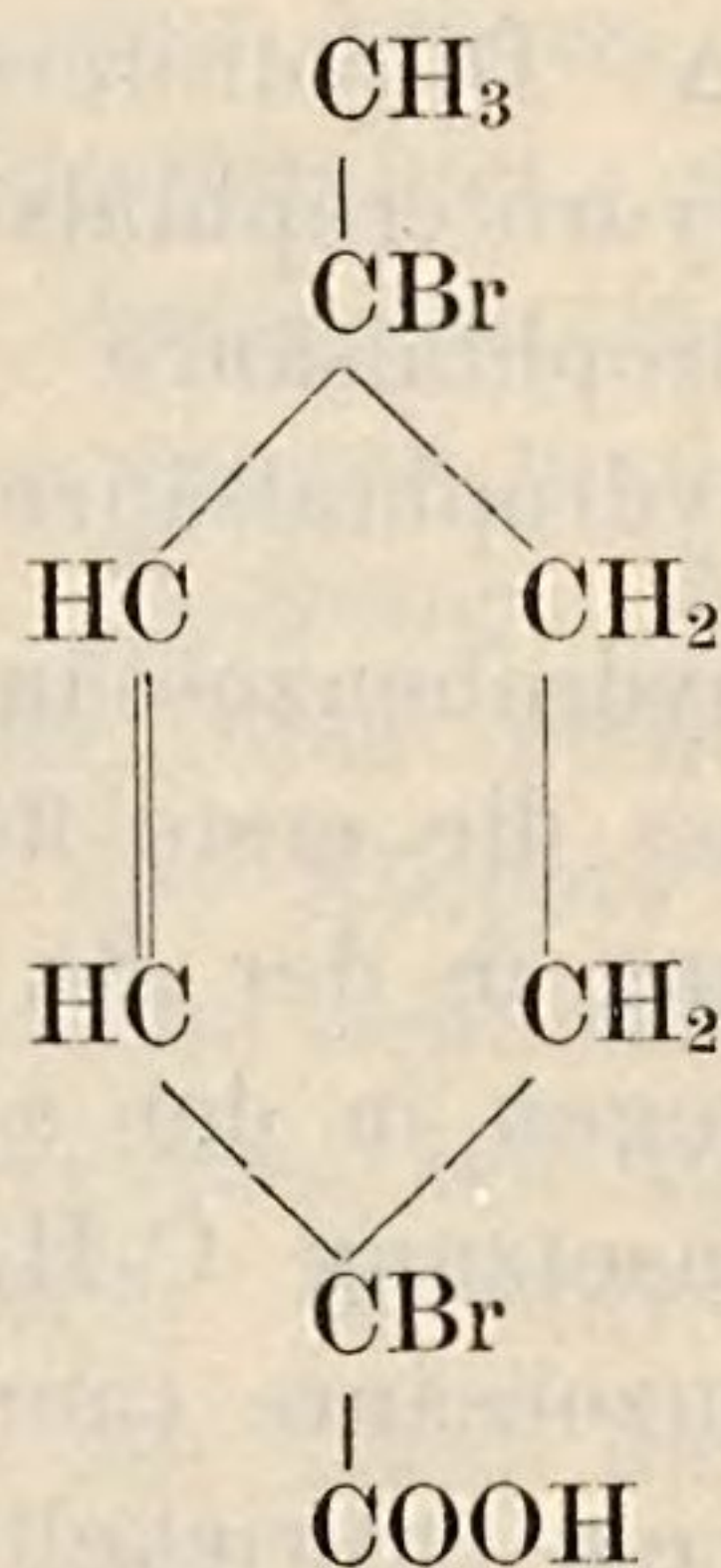
1) Lieb. Ann. 269, 149.

2) Lieb. Ann. 271, 267.



p-Methylenhexahydrobenzoësäure

sowie besonders das von Einhorn und Tahara¹⁾ ausgeführte Studium der Addition von Bromwasserstoff veranlasste zu der letzteren Auffassung. Diese Forscher hatten konstatiert, dass die Methylendihydrobenzoësäure zwei Moleküle Bromwasserstoff addiert unter Bildung eines Dibromsubstitutionsproduktes einer Tetrahydro-p-toluylsäure. Da nämlich dieses Additionsprodukt beim Kochen mit Natronlauge p-Toluylsäure liefert, muss das eine Molekül Bromwasserstoff sich an die Doppelbindung der Seitenkette unter Bildung der Methylgruppe angelagert haben; es wurde vermutet, dass das zweite Molekül Bromwasserstoff die Δ^6 Doppelbindung gelöst habe.

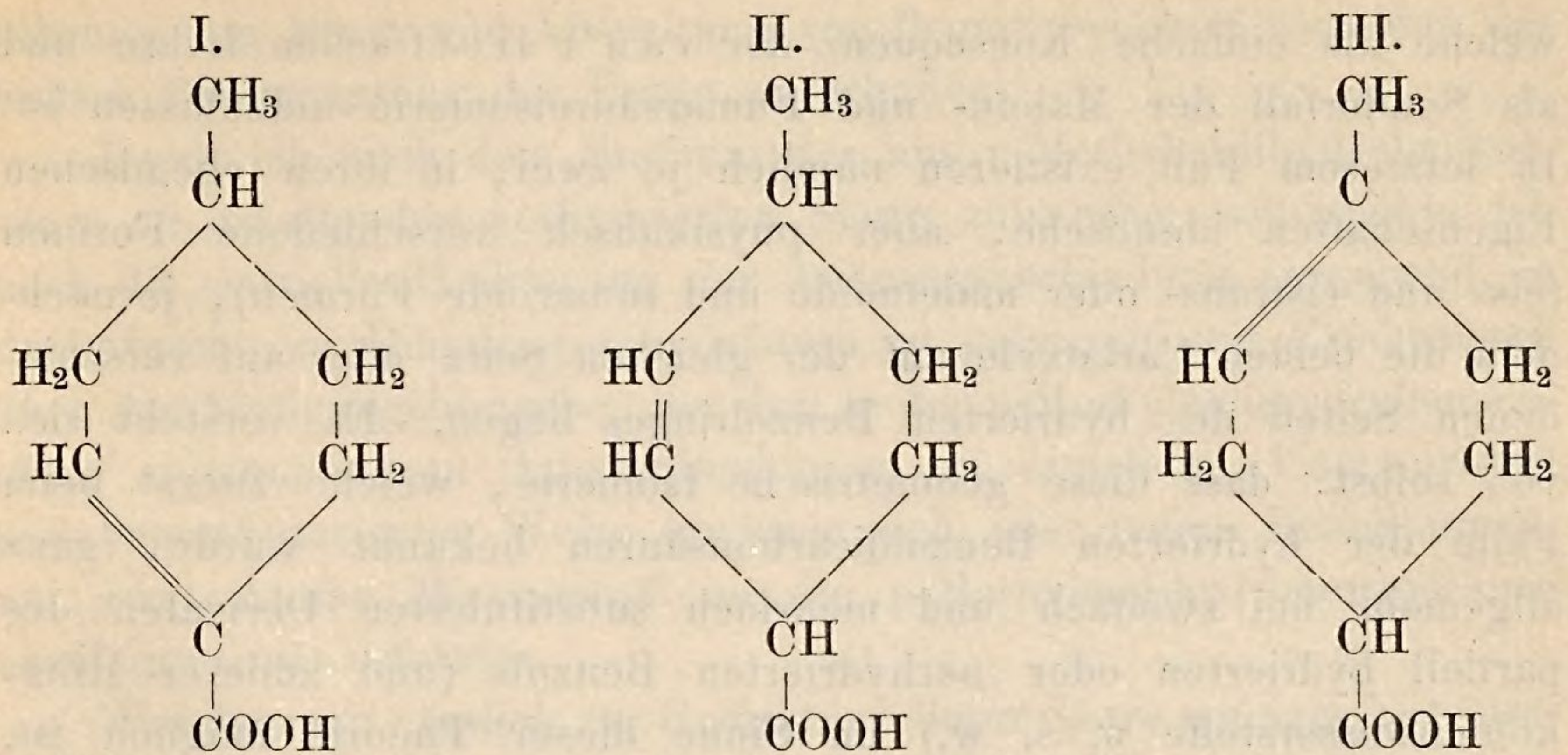


p-Toluylsäuredihydrobromid.

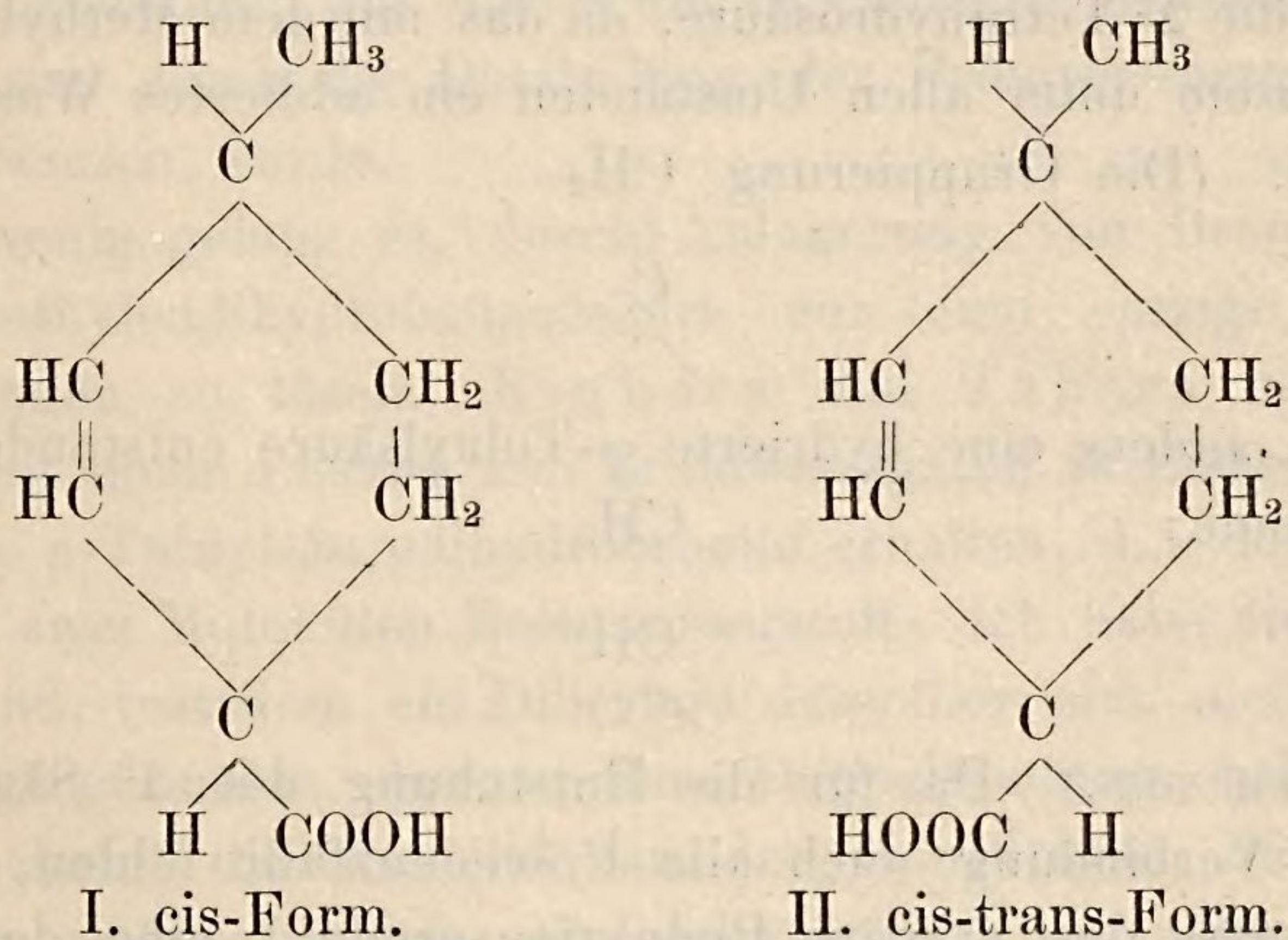
Es sind, wenn man, wie üblich²⁾, von den enantiomorphen Formen absieht, vier verschiedene Tetrahydro-p-toluylsäuren möglich, nämlich drei stellungsisomere: Δ^1 -, Δ^2 - und Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure:

1) Ber. 26, 331.

2) v. Baeyer, Lieb. Ann. 258, 151.



sowie zwei geometrisch-isomere, nämlich die Δ^2 Tetrahydro-p-toluylsäure in der cis- oder maleinoiden Form und der cis-trans- oder fumaroiden Form:



Die Theorie der geometrischen Isomerie¹⁾ stellte Adolf v. Baeyer gelegentlich des Studiums der hydrierten Benzoldicarbonsäuren auf. Gemäss seinen Entwicklungen liegt bei allen denjenigen Verbindungen, bei welchen ein carboxyltragendes Kohlenstoffatom zugleich doppelt gebunden ist, das Carboxyl in der Ebene des Ringes und kann daher zu keiner geometrischen Isomerie Veranlassung geben. Sind dagegen beide carboxyltragende Kohlenstoffatome mit Wasserstoff verbunden, so tritt die Erscheinung der relativen Asymmetrie ein,

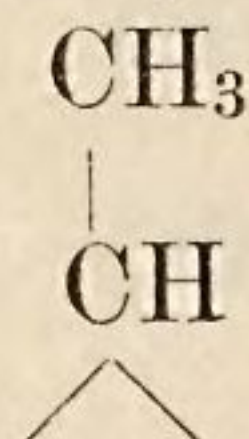
1) Lieb. Ann. 245, 128 und 258, 176.

welche als einfache Konsequenz der van't Hoff'schen Lehre und als Sonderfall der Malein- und Fumarsäureisomerie aufzufassen ist. In letzterem Fall existieren nämlich je zwei, in ihren chemischen Eigenschaften identische, aber physikalisch verschiedene Formen (cis- und cistrans- oder maleinoide und fumaroide Formen), je nachdem die beiden Carboxyle auf der gleichen Seite oder auf verschiedenen Seiten des hydrierten Benzolringes liegen. Es versteht sich von selbst, dass diese geometrische Isomerie, welche zuerst beim Falle der hydrierten Benzoldicarbonsäuren bekannt wurde, ganz allgemein bei zweifach und mehrfach substituierten Derivaten des partiell hydrierten oder perhydrierten Benzols (und anderer Ringkohlenwasserstoffe u. s. w.) im Sinne dieser Theorie möglich ist, also auch bei der Tetrahydro- und Hexahydro-p-toluylsäure.

Von den drei stellungsisomeren Tetrahydro-p-toluylsäuren, welche überhaupt möglich sind, kommen als Wasserstoffadditionsprodukte einer $\Delta^{2,6}$ p-Methylendihydrobenzoësäure nur zwei in Betracht, nämlich die Δ^1 und die Δ^2 Tetrahydrosäure, da das mit dem Methyl verbundene Kohlenstoffatom unter allen Umständen ein addiertes Wasserstoffatom tragen wird. (Die Gruppierung CH_2



muss, wenn anders eine hydrierte p-Toluylsäure entstanden sein soll, in die folgende:



übergegangen sein.) Da für die Entstehung der Δ^3 Säure aus der Δ^1 - oder Δ^2 -Verbindung auch alle Präcedenzfälle fehlen, so war anzunehmen, dass das primäre Reduktionsprodukt eine der zwei geometrisch-isomeren Δ^2 Tetrahydro-p-toluylsäuren, die dritte, nur einmal in reinem Zustand isolierte Hydrosäure das zweite geometrische Isomere der Δ^2 -Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Säure die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure sei.¹⁾

Die sichere Bestimmung der Konstitution dieser partiell hydrierten Säuren musste ich verschieben, bis die perhydrierte Säure der Reihe in meinen Händen war; von dem Abbau der letzteren durch Ein-

1) Dieser Ansicht, wenigstens was die zwei wichtigeren Säuren betrifft, wurde in einer kurzen vorläufigen Mitteilung in den Berichten der deutschen chem. Ges. Erwähnung gethan (Ber. 26, 2009).

führung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff war eine definitive Beantwortung der Frage zu erhoffen.

Bevor ich mich dem Studium der aus p-Methylen-dihydrobenzoesäure zu erhaltenden perhydrierten Säure zuwandte, untersuchte ich noch die partielle Hydrierung der Ausgangsverbindung eingehend, in der Absicht, zu Dihydro-p-toluylsäuren zu gelangen und Erfahrungen über das Sättigungsbestreben der drei in der p-Methylen-dihydrobenzoesäure angenommenen Äthylenbindungen zu sammeln. Unerwarteter und bemerkenswerter Weise erwiesen sich aber meine Bemühungen, nur zwei Atome Wasserstoff an die p-Methylen-dihydrobenzoesäure anzulagern, als erfolglos.

Wendet man nämlich zur Reduktion dieser Säure weniger Natriumamalgam an, als zur Darstellung einer Tetrahydro-p-toluylsäure erforderlich ist, so gelingt es nicht, eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$ zu isolieren, sondern das Reduktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von Tetrahydro-p-toluylsäure und unveränderter Methylen-dihydrobenzoesäure, was durch die fraktionierte Krystallisation der Säureamide und durch die Darstellung der Bromwasserstoffadditionsprodukte bewiesen wurde.

Ebensowenig gelang es, durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die p-Methylen-dihydrobenzoesäure nur eine einzige von ihren Doppelbindungen zu lösen. Einhorn und Tahara hatten durch Behandeln mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 100° das erwähnte p-Toluylsäuredihydrobromid erhalten, d. i. das Additionsprodukt mit zwei Molekülen Bromwasserstoff. Ich habe diesen Körper untersucht und, trotzdem ein Dibromid desselben sich nicht gewinnen liess, bestätigt gefunden, dass er eine Doppelbindung enthält. Diese Thatsache scheint die Ansicht von der Konstitution der Anhydroecgoninspaltungssäure, welche die vorliegende Untersuchung zur Voraussetzung hat, zu stützen. Meine Versuche, eine Monobromdihydro-p-toluylsäure darzustellen, führten nur zu einer bedeutenden Verbesserung der Darstellungsmethode des p-Toluylsäuredihydrobromids; dasselbe entsteht schon, und zwar ganz rein, bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig auf die Methylen-dihydrobenzoesäure in der Kälte. Wendet man aber etwa die für ein Molekül berechnete Menge Bromwasserstoff an, so findet keine Anlagerung statt.

Es musste daher angenommen werden, dass in der p-Methylen-dihydrobenzoesäure die zur Seitenkette führende (aliphatische) Doppelbindung und eine der (alicyklischen) Doppelbindungen im Kerne, wahrscheinlich die vom carboxyltragenden Kohlenstoffatom ausgehende,

bei der Addition von Wasserstoff oder von Bromwasserstoff das gleiche Sättigungsbestreben zeigen, einander gleichwertig sind.¹⁾

Im Gegensatz dazu ist es möglich, wie Einhorn und Tahara²⁾ gefunden haben, ein Dibromid der p-Methylen-dihydrobenzoesäure darzustellen. Alle Versuche, die Konstitution des nur schwer und mit mangelhafter Ausbeute zu erhaltenden Körpers aufzuklären, blieben erfolglos. In voller Übereinstimmung zu den bei der Addition von Wasserstoff und Bromwasserstoff erhaltenen Resultaten steht meine Beobachtung, dass schon beim Bromieren in der Kälte ein Tetrabromid der Methylen-dihydrobenzoesäure gewonnen werden kann. (Allerdings sehr schwierig und mit schlechter Ausbeute.)

Die perhydrierte Säure der durch Reduktion von p-Methylen-dihydrobenzoesäure entstehenden Reihe stellte ich durch Behandeln der flüssigen partiell hydrierten Säure ($C_8H_{12}O_2$) mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung dar; mit Hilfe der gleichen Methode lässt sie sich auch aus der bei gewöhnlicher Temperatur festen Säure $C_8H_{12}O_2$ sowie auch direkt aus p-Methylen-dihydrobenzoesäure gewinnen. Noch leichter und bequemer, aber mit etwas schlechterer Ausbeute und weniger rein (besonders durch etwas Isovaleriansäure verunreinigt³⁾) wird die perhydrierte Säure aus der Ausgangsverbindung oder den Zwischengliedern der Hydrierung durch Bearbeiten mit Natrium in Amylalkohol erhalten; ich zog erstere Methode gewöhnlich vor. Zur Isolierung der gesättigten Säure in reinem Zustand erwies sich als äusserst vorteilhaft die Kaliumpermanganatmethode, welche bei der Ausführung dieser Untersuchung überhaupt auf Schritt und Tritt eines der wesentlichsten Hilfsmittel war.

Die perhydrierte Säure ist flüssig; in ihrem ganzen Verhalten gleicht sie den gesättigten höheren Fettsäuren, während die oben erwähnten, von mir dargestellten partiell hydrierten Säuren das Verhalten ungesättigter Carbonsäuren der aliphatischen Reihe zeigen.

Mit Hilfe von Natriumamalgam lässt sich die perhydrierte Säure nur sehr schwierig und in geringer Ausbeute darstellen, und nur mit Hilfe der Aschan'schen⁴⁾ Verbesserung dieser Reduktionsmethode,

1) Diese Erscheinung schien im vollen Einklang zu stehen mit der Erkenntnis von Baeyers, dass die Doppelbindungen des partiell hydrierten Benzolkernes wahre Äthylenbindungen sind, im Gegensatz zu den schematischen Doppelbindungen im unveränderten Benzolkern nach der Formel Kékulé's.

2) Ber. 26, 331.

3) Vergl. Markownikoff, Ber. 25, 3358.

4) Ber. 24, 1864.

nämlich beim Einleiten eines regelmässigen Kohlensäurestromes. Es war aber nicht ohne Interesse, die Entstehung der perhydrierten Verbindung bei Anwendung dieser Methode nachzuweisen, ähnlich wie es von Baeyer¹⁾ bei der Hexahydroterephthalsäure gethan hat. — Auch beim Behandeln der partiell hydrierten Säure mit Jodwasserstoff sowie des Hydrobromids derselben mit Zinkstaub und Eisessig wurde die Entstehung der gesättigten Säure konstatiert. Diese Methoden kamen neben der ersterwähnten als Gewinnungsverfahren nicht in Betracht.

Über die Methodik der Reduktion möchte ich an dieser Stelle einige Worte einschieben.

Während die Methode der Hydrierung von Benzolcarbonsäuren mit Natriumamalgam, welche von Baeyer in so ausgedehntem Masse zur Anwendung brachte, als gemässigte Reduktionsmethode und zur Isolierung von Zwischenstufen der Hydrierung wohl unersetzbar ist, gewinnt die Methode der Reduktion mit Natrium in alkoholischen Lösungen, welche sich für die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen und besonders von Basen schon lange als sehr wertvoll erwiesen hat, in neuerer Zeit auch grosse Bedeutung für die Hydrierung von Carbonsäuren, besonders zur Darstellung der Endglieder der Reduktion. Dieses Verfahren wurde im Laufe der Zeit nach den Namen der Forscher, welche sich um seine Anwendung und Ausbildung besonders verdient gemacht haben, als Reduktionsmethode von Wischnegradsky²⁾ (1880), Ladenburg³⁾ (1884) und Bamberger⁴⁾ (1887) bezeichnet. Dabei hat man bisher übersehen⁵⁾, worauf auch Lassarc-Cohn in der II. Auflage seiner „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien“ aufmerksam macht⁶⁾, dass der Entdecker dieser in ihren Anwendungen so fruchtbaren Methode Adolf von Baeyer ist, welcher schon im Jahre 1879 gezeigt hat⁷⁾, dass man durch Kochen von Chloroxindolchlorid in aethylalkoholischer und noch besser in amylalkoholischer Lösung mit Natrium Indol erhält. Nachdem dann Wischnegradsky diese Methode zur Hydrierung einer Base angewandt, arbeitete Ladenburg dieselbe zu letzterem Zwecke und Bamberger für die Hydrierung von Naphtalinderivaten

1) Lieb. Ann. 245, 169.

2) Ber. 13, 2401.

3) Ber. 17, 156 und 388 u. a.

4) Ber. 20, 2916 u. a.

5) cfr. Einhorn und Willstätter, Ber. 26, 2913.

6) l. c, pag. 428.

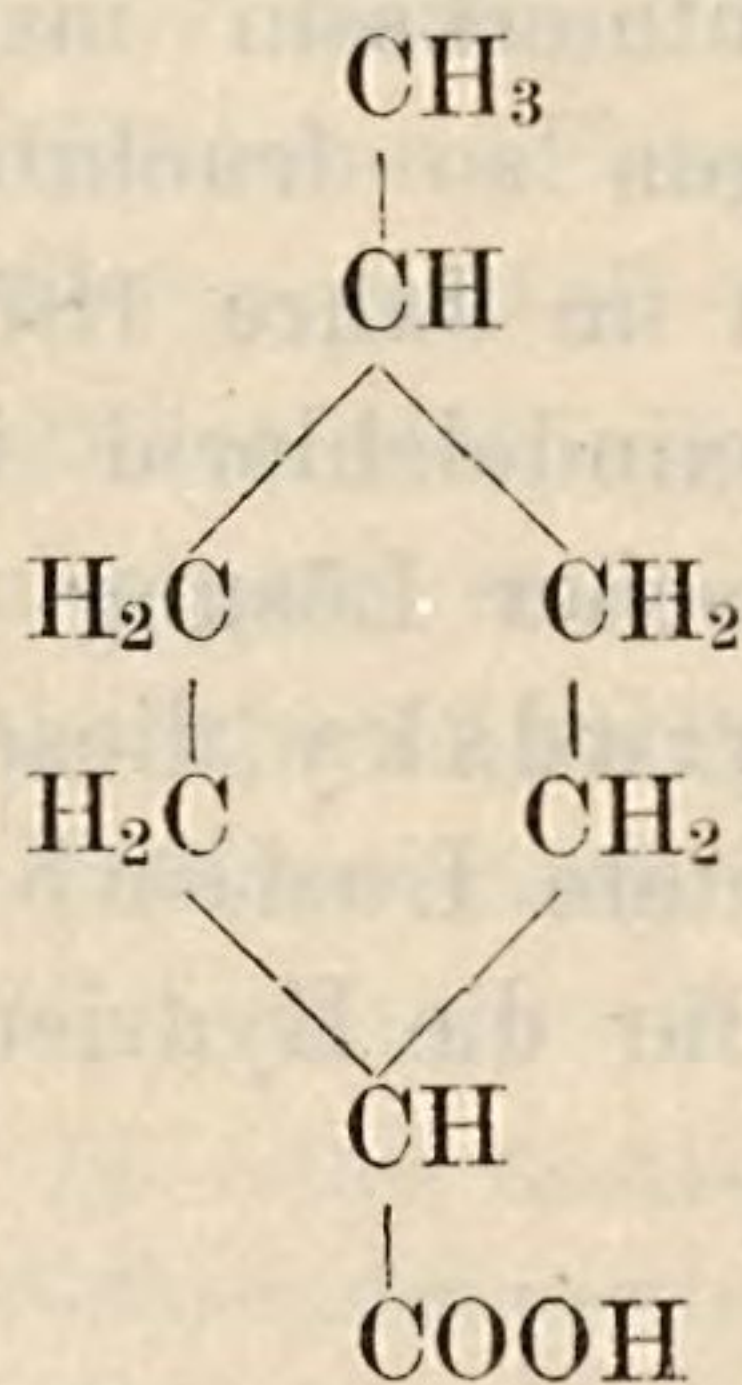
7) Ber. 12, 459.

mit grossem Erfolg aus. Der erste, welcher aromatische Säuren mit Natrium in aethyl- bzw. amylalkoholischer Lösung hydrierte, war W. Markownikoff¹⁾; der russische Forscher gelangte auf diesem Wege zur Hexahydrobenzoësäure und begann mit seinen Schülern die Reduktion der Homologen der Benzoësäure.

Markownikoff sagt am Schlusse seiner Abhandlung: „Über die Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure)“: „Zu dem Mitgeteilten können wir noch hinzufügen, dass die Homologen der Benzoësäure, wie es scheint, noch leichter der Hydrogenisation zugänglich sind. Mittels Amylalkohol als Lösungsmittel reducierte Hr. Serebrjakoff mit Erfolg die Paratoluylsäure. Die von ihm erhaltene Octonaphten- oder Paramethylnaphtencarbonsäure ist krystallinisch. — Nach derselben Methode hat Hr. Sernoff, von der o-Toluylsäure ausgehend, die o-Methylnaphtencarbonsäure dargestellt, welche krystallinisch ist.“²⁾

Demgegenüber ist es von Interesse, zu konstatieren, dass, während die Benzoësäure bekanntlich durch Natriumamalgam in die Δ^2 Tetrahydrobenzoësäure übergeführt wird, die p-Toluylsäure durch Natriumamalgam weder in saurer noch in alkalischer Lösung (ich habe eine Anzahl Versuche unter verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt) angegriffen wird. Es liegt mithin eine auffallende Verschiedenheit in der Wirkung der beiden Reduktionsmittel vor.

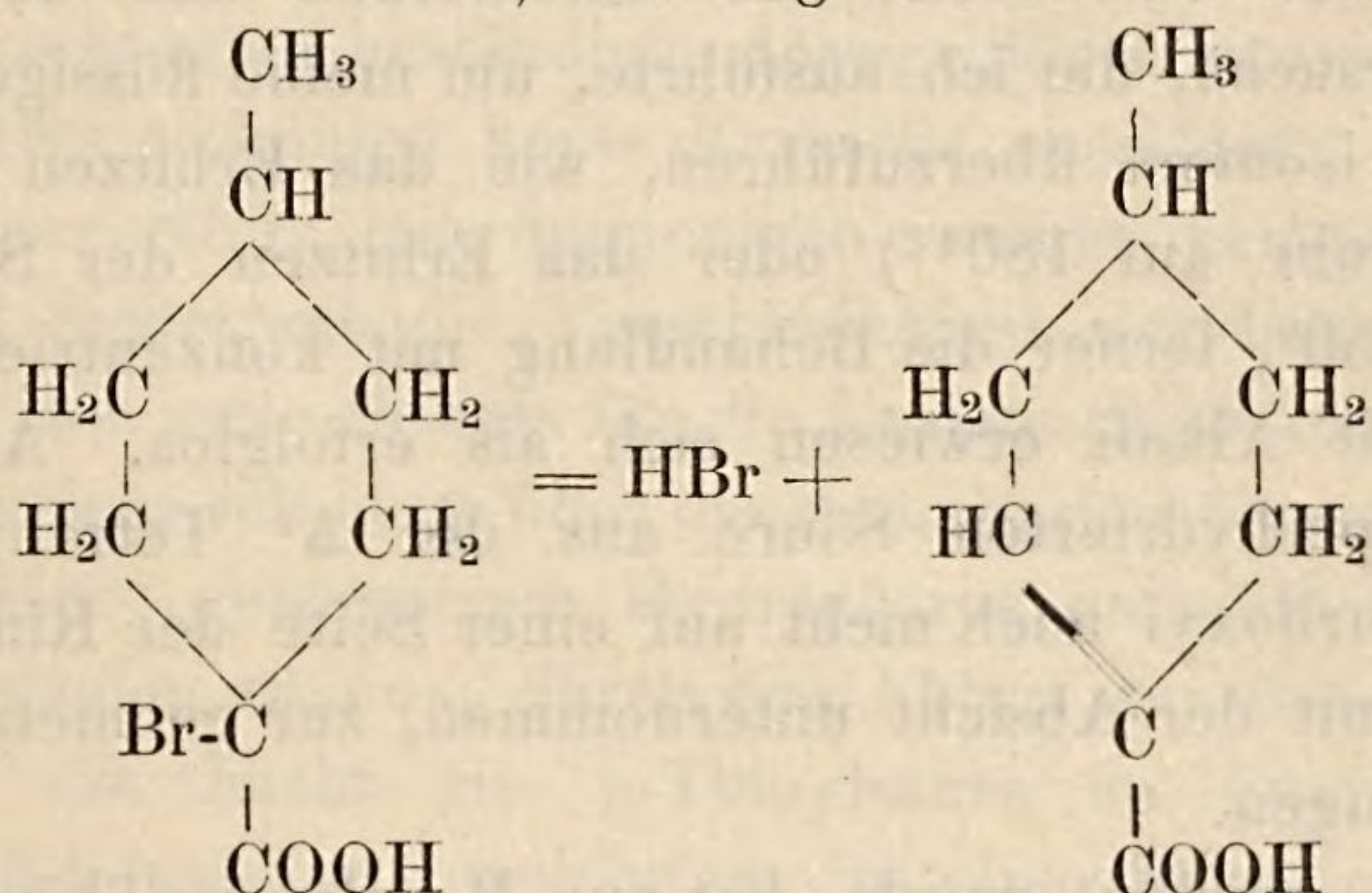
Die gesättigte Säure, welche ich durch Perhydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure erhielt, entspricht in ihrer Zusammensetzung der empirischen Formel $C_8H_{14}O_2$; sie war mithin auf Grund aller oben entwickelten Voraussetzungen als Hexahydro-p-toluylsäure anzusprechen von der Formel:



1) Ber. 25, 3355.

2) l. c. pag. 3365.

Unter Anwendung der von Volhard¹⁾ für die Bromierung der Fettsäuren ausgearbeiteten Hell'schen Methode liess sich die perhydrierte Säure in eine gut krystallisierende Monobromhexahydrosäure überführen. Von Baeyer²⁾ bediente sich beim Bromieren der Hexahydroterephthalsäure einer Modifikation des Hell-Volhard-Zelinsky'schen Verfahrens, das nach Auwers³⁾ stets α -bromierte Fettsäuren liefert, und wies nach, dass das Bromatom in der That auch bei den ringförmig konstituierten gesättigten Säuren in die α -Stellung eintritt. Meiner gebromten Säure durfte demnach die Konstitution einer α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure zugeschrieben werden; dieselbe lieferte beim Behandeln mit Alkali eine α -Oxysäure (? , noch nicht näher untersucht), beim Erhitzen mit Chinolin dagegen durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierte und sich als identisch erwies mit der oben erwähnten festen, partiell hydrierten Säure. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff kann aber aus der α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure nur die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure entstehen, wie folgende Formeln zeigen.



Diese Konstitution war der krystallisierenden Säure $C_8H_{12}O_2$ wegen ihrer Entstehung aus der isomeren flüssigen Säure beim Behandeln mit Alkali von Anfang an zugeschrieben worden⁴⁾ und die Darstellung derselben durch den Abbau der perhydrierten Säure liess sich als vollgiltigen Beweis für diese Auffassung ansehen. Die beiden flüssigen Tetrahydrosäuren konnten demnach nur als geometrisch-isomere Δ^2 Tetrahydro-p-toluylsäuren betrachtet werden. — Alle

1) Lieb. Ann. 242, 144.

2) Lieb. Ann. 245, 175; v. Baeyer liess auf das Chlorid der Säure, gemengt mit Phosphoroxychlorid, die berechnete Menge Brom in der Hitze einwirken.

3) Ber. 24, 2209 und 2233.

4) cfr. pag. 26.

beobachteten Thatsachen schienen somit einander gegenseitig zu bestätigen und in vollem Einklang zu stehen mit den herrschenden theoretischen Ansichten und mit der Annahme von der Konstitution der p-Methylen-dihydrobenzoësäure, welche Einhorn und Tahara aufgestellt hatten.

Ich erlaubte mir daher, der Münchener chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 15. Dezember 1893 von den vorausgehend beschriebenen Resultaten Mitteilung zu machen¹⁾; wenige Tage darauf sollte ich mich aber im Besitze dreier von einander unabhängiger, sicherer und direkter Beweise befinden dafür, dass die beschriebenen Säuren nicht der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren angehören und dass der p-Methylen-dihydrobenzoësäure eine andere Konstitution, als vorausgesetzt wurde, zukommen muss.

Die Hexahydro-p-toluylsäure muss ebenso wie die Hexahydroterephthalsäure, gemäss den v. Baeyer'schen Anschauungen über die Cistransisomerie bei den Hexamethylderivaten, in zwei geometrisch isomeren Formen existieren, der maleïnoïden und der fumaroïden. Zahlreiche Versuche, die ich ausführte, um meine flüssige perhydrierte Säure in eine isomere überzuführen, wie das Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 180°²⁾ oder das Erhitzen der Säure für sich im Rohr auf 250°, ferner die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Alkali erwiesen sich als erfolglos. Auch die Darstellung der perhydrierten Säure aus der Δ^1 Tetrahydrosäure, in welcher das Carboxyl noch nicht auf einer Seite der Ringebene liegen kann, wurde mit der Absicht unternommen, zur geometrisch isomeren Säure zu gelangen.

Wie oben erwähnt wurde, hat nun Markownikoff in der That durch direkte Hydrierung der p-Toluylsäure eine krystallinische, also von meiner perhydrierten Säure verschiedene Säure $C_8H_{14}O_2$ darstellen können. Markownikoffs aus p-Toluylsäure gewonnene Hexahydro-p-toluylsäure, die ich mir zum Vergleich mit meiner isomeren Säure

1) cfr. Chemiker-Zeitung 1893, 1898 und ferner Ber. 26, 2914 Anm. 1. (Einhorn und Willstätter.)

2) von Baeyer erhielt durch Erhitzen mit Salzsäure die fumaroïden Formen der Hexahydromellithsäure, Hexahydroterephthalsäure und Hexahydrophthalsäure aus den cis-Säuren; cfr. Lieb. Ann. Suppl. VII, 43; Lieb. Ann. 245, 173 und 258, 118. Die beiden Hexahydroisophthalsäuren gaben bei gleicher Behandlung ein Gemisch annähernd gleicher Teile der beiden Isomeren; cfr. W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 1891, 801 und v. Baeyer und Villiger, Lieb. Ann. 276, 262.

angesehen habe, krystallisiert ausgezeichnet, sie schmilzt bei $110-111^{\circ}$ ¹⁾, ihr Amid bei $220-221^{\circ}$ (um 25° höher wie dasjenige meiner Säure). Markownikoff hat aber auch eine flüssige Hexahydro-p-toluylsäure erhalten, worüber er Herrn Prof. Einhorn folgende Angaben übermittelt: er habe die Hexahydro-p-toluylsäure auch in flüssigem Zustand erhalten, nämlich bei der Destillation sowie auch beim Erhitzen von reiner, krystallinischer Hexahydro-p-toluylsäure, welche dabei grösstenteils unverändert bleibe. Es sei möglich, dass hier eine partielle Oxydation unter Bildung von einer flüssigen ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_2$ stattgefunden habe; darauf weise auch die Chamaeleonreaktion hin. —

Herr Markownikoff hatte die Freundlichkeit, mir die weitere Untersuchung der aus p-Toluylsäure dargestellten Hydrosäuren zu überlassen und mir ein Präparat seiner flüssigen perhydrierten Säure zu übersenden, das seiner Ansicht nach noch eine Beimengung der krystallinischen Isomeren enthalten musste und das auch durch ungesättigte Säuren verunreinigt war.

Mit Hilfe der Permanganatreaktion gelang es, aus diesem Präparat eine gegen Permanganat beständige, flüssige Säure zu isolieren, welche auch bei starkem Abkühlen keine Krystalle ausschied. Der Vergleich des Amids dieser Säure mit demjenigen meiner perhydrierten Säure ergab nun mit Sicherheit die Verschiedenheit der beiden; in dieser Thatsache war der erste Beweis für die Unrichtigkeit der Vermutungen zu erblicken, welche ich oben über die Konstitution der aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure gewonnenen Hydrosäuren entwickelt habe.

Ich unternahm es nun, durch den Abbau der festen Hexahydro-p-toluylsäure, die leicht aus p-Toluylsäure zu gewinnen ist, die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure, welche nur in einer Form existieren kann, darzustellen, um sie mit meiner Säure $C_8H_{12}O_2$ mit der Doppelbindung in α - β Stellung zu vergleichen.

Bei der Einführung von einem Atom Brom in die Hexahydro-p-toluylsäure war es auffallend, dass sich die Substitution nach dem Verfahren von Volhard, das bei meiner perhydrierten Säure sehr befriedigende Resultate gegeben hatte, nicht ausführen liess. (Nur minimale Mengen gebromter Säure entstanden dabei). Die Anwendung

1) Einer Privatmitteilung von Herrn W. Markownikoff an Herrn Prof. Einhorn, welche auch diese Angaben enthält, entnehme ich, dass Herr Markownikoff Ende letzten Jahres eine Abhandlung über hydrierte o-, m- und p-Toluylsäuren an das Journ. der russ.-chem. Ges. und an das Journ. f. prakt. Chem. abgesandt hat. Siehe den Nachtrag.

der von Baeyer'schen Modifikation der Methode führte zum gewünschten Ziele. Die hiedurch erhaltene α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure war verschieden von meiner früher erwähnten Säure gleicher Zusammensetzung; während sich diese Verschiedenheit durch Annahme geometrischer Isomerie sehr wohl hätte erklären lassen, musste die Identität oder Verschiedenheit der Δ^1 Tetrahydrosäure den Ausschlag geben.

Und in der That war die durch Abspalten von einem Molekül Bromwasserstoff mittels Chinolin aus der neuen α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure gewonnene Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure vollkommen verschieden (die Schmelzpunktsdifferenz beträgt über 80°) von derjenigen Säure meiner Reihe, welcher diese Konstitution zugeschrieben worden war.

Hierdurch war konstatiert, dass die aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure dargestellten hydrierten Säuren nicht der Reihe hydrierter p-Toluylsäure angehören und, dass die vorausgesetzte Konstitutionsformel der p-Methylen-dihydrobenzoësäure unrichtig ist, da sie keine andere Annahme über die Konstitution ihrer Reduktionsprodukte zulässt.

Für die Aufstellung dieser Konstitutionsformel durch Einhorn und Tahara war aber der sicher konstatierte Übergang in p-Toluylsäure durch Addition und darauf folgende Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff massgebend gewesen; bestimmt musste daher das Dihydrobromid der Ausgangsverbindung, welches ungesättigt ist, der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren angehören.

Diese einfache Überlegung veranlasste mich, das Dihydrobromid der Ausgangsverbindung durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in eine ungesättigte Säure überzuführen, welche, wie die Untersuchung der Bromaddition lehrte, eine Doppelbindung enthielt. Diese ungesättigte Säure liess sich durch Behandeln mit Natrium in amylalkoholischer Lösung in eine perhydrierte, flüssige Säure von der empirischen Formel $C_8H_{14}O_2$ überführen, welche sich als verschieden erwies von der ersten, aus Methylen-dihydrobenzoësäure gewonnenen perhydrierten Säure gleicher Zusammensetzung, dagegen als identisch mit der synthetischen flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure, die ich aus Markownikoffs Präparat isoliert hatte.

Die Identität wurde durch Überführung der beiden Säuren in die Amide nachgewiesen.

Zur Charakterisierung und zum Vergleich der reduzierten Benzolmonocarbonsäuren und anderer Hydrosäuren, welche einander vielfach

überraschend ähnlich sind und deren Salze selten charakteristische Merkmale bieten, bedient man sich vorteilhaft der Säureamide, bequem darzustellender und meist vorzüglich krystallisierender Verbindungen. Während Habitus und Löslichkeitsverhältnisse nicht charakteristisch sind, weisen sie beträchtliche Schmelzpunktsdifferenzen auf; in zahlreichen Fällen leistete mir diese Methode der Vergleichung von Säuren, die sich sonst, wenn wenig oder nicht ganz reines Material vorhanden war, nicht unterscheiden liessen, die wertvollsten Dienste.

Die Amide der aus dem Dihydrobromid dargestellten perhydrierten Säure und der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure zeigten nur eine ganz minimale Schmelzpunktsdifferenz¹⁾; dieselbe durfte besonders, da die Amide verschiedener Säuren sonst sehr grosse Schmelzpunktsdifferenzen aufweisen, auf eine geringe Beimengung der krystallisierten Hexahydro-p-toluylsäure in einem der beiden Präparate zurückgeführt werden.²⁾

Es war somit die mit Hilfe der Einhorn-Tahara'schen Konstitutionsformel für die p-Methylen-dihydrobenzoësäure in keiner Weise zu erklärende Thatsache festgestellt, dass durch verschiedene Methoden der Reduktion dieser Säure zwei perhydrierte isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ entstehen, von welchen die eine als Hexahydro-p-toluylsäure anzusehen ist, die zweite dagegen einer anderen Säurereihe angehören muss.

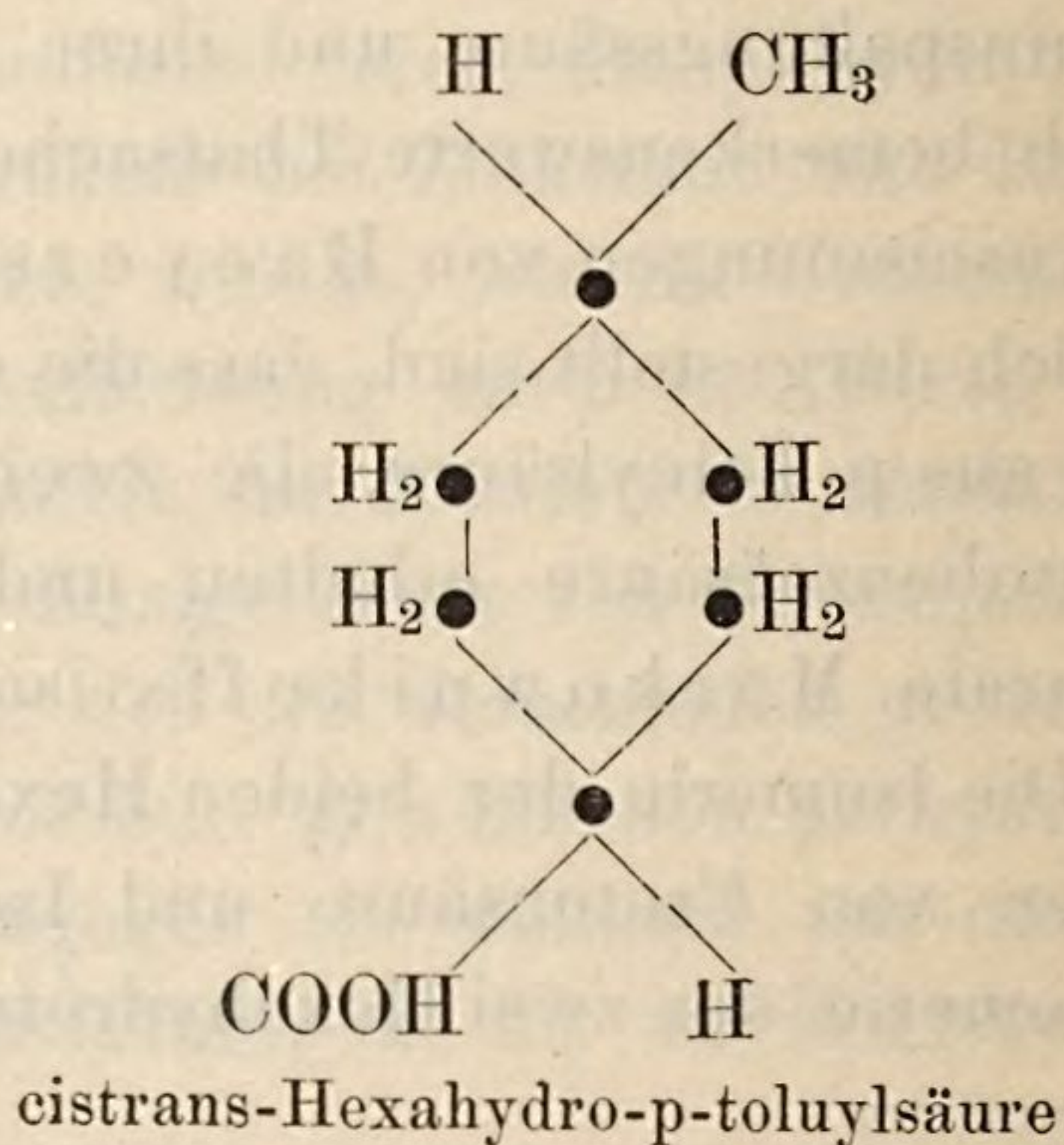
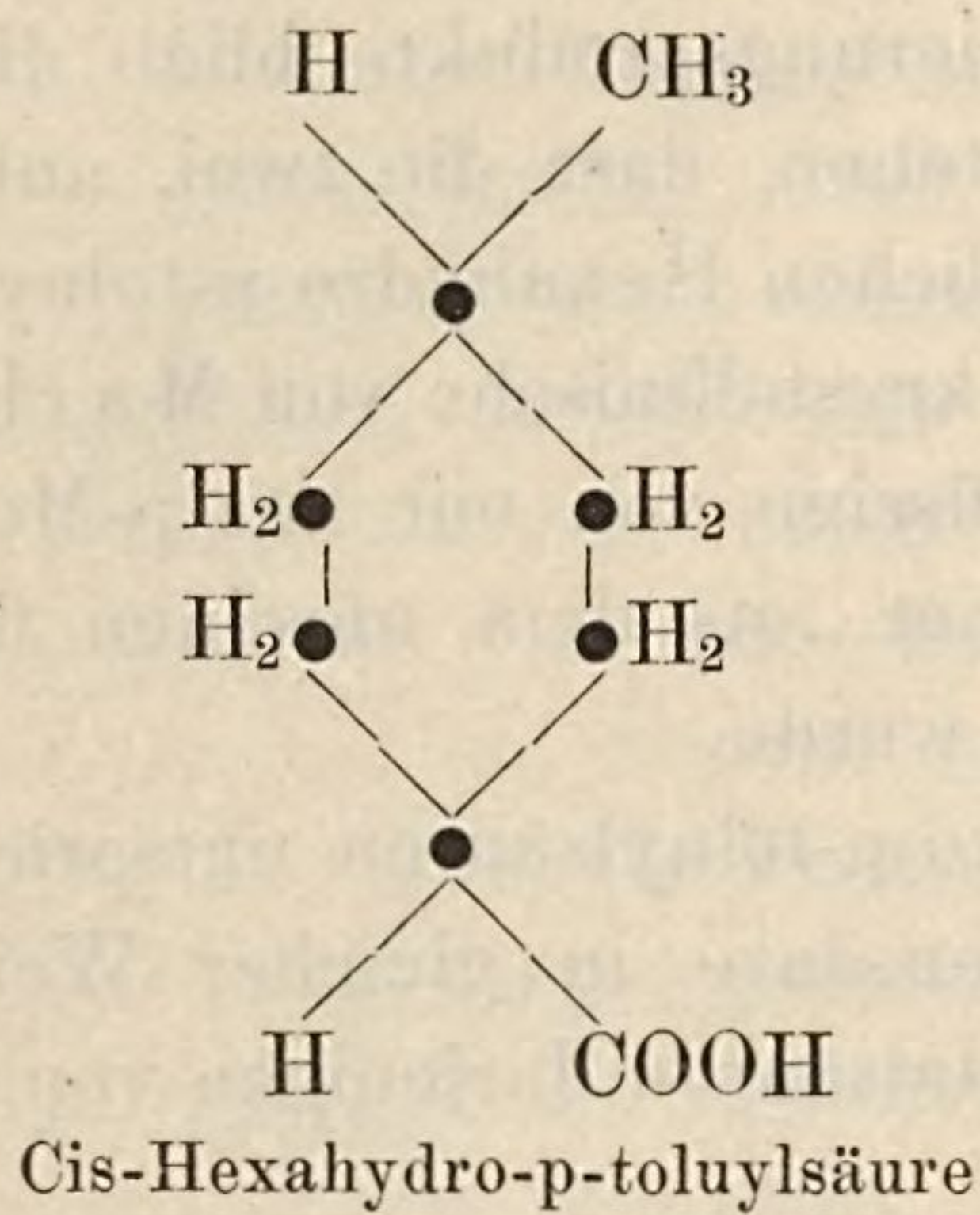
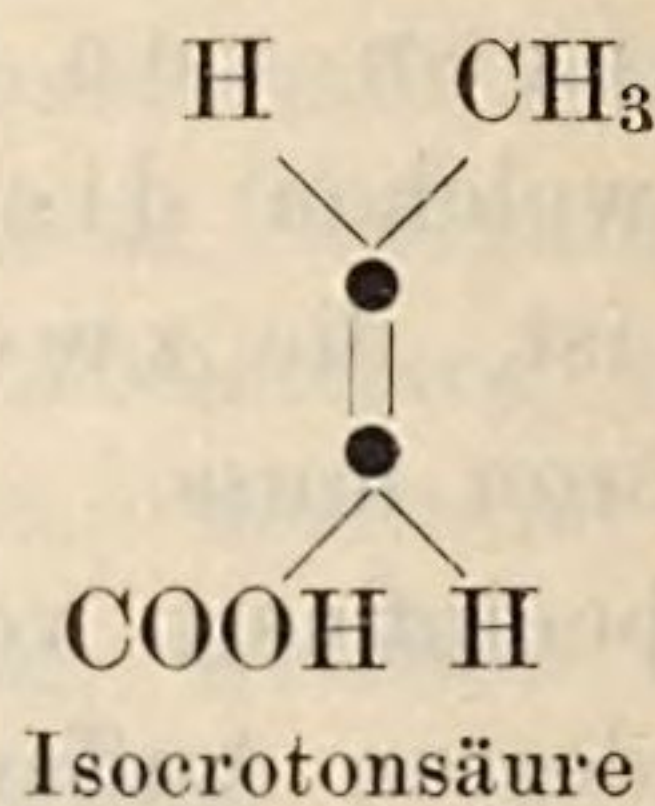
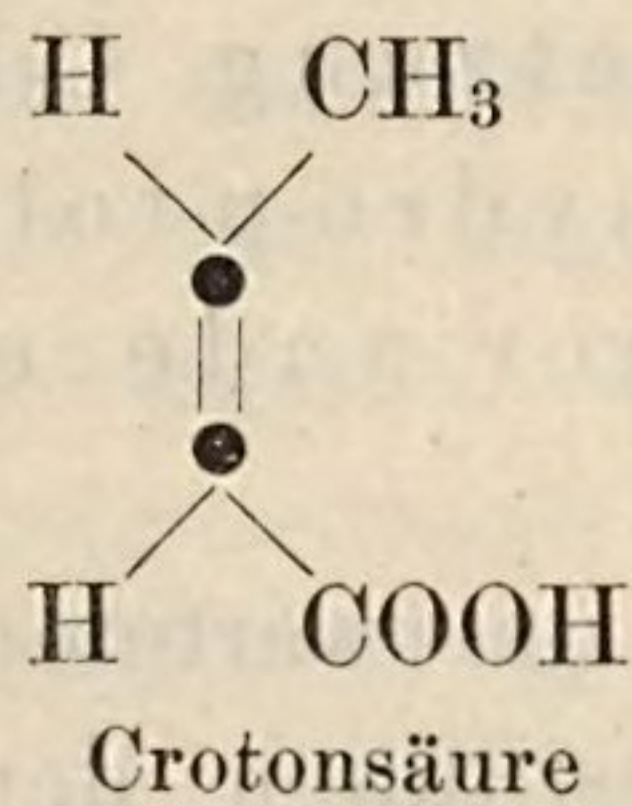
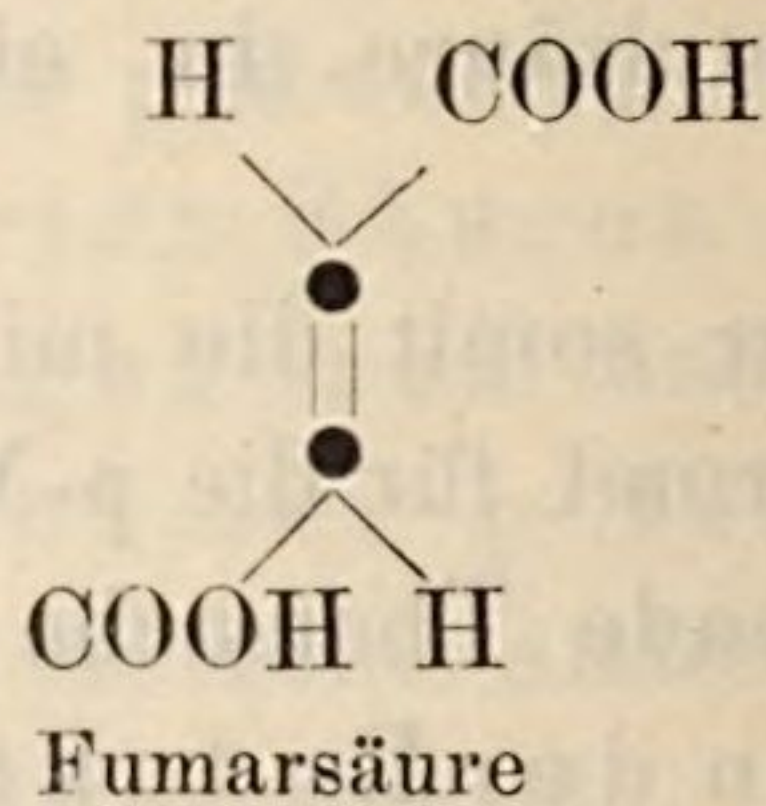
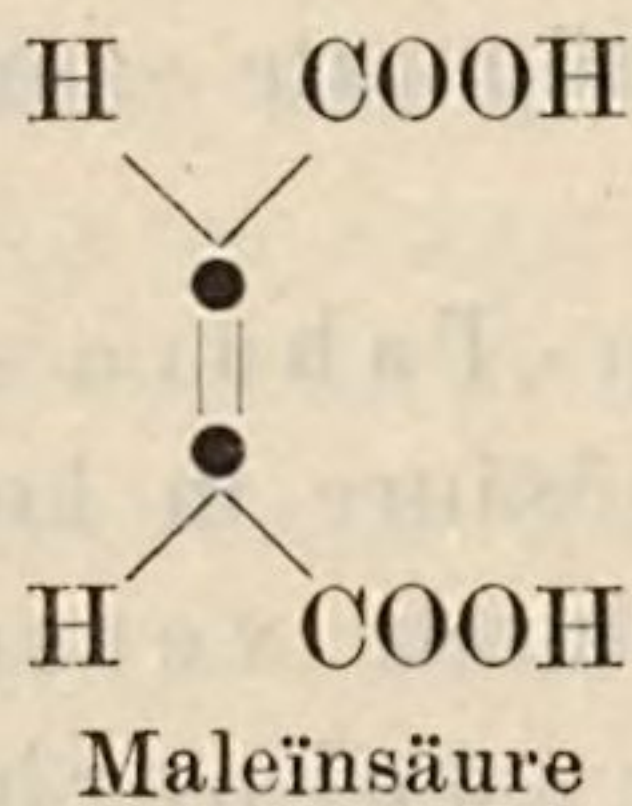
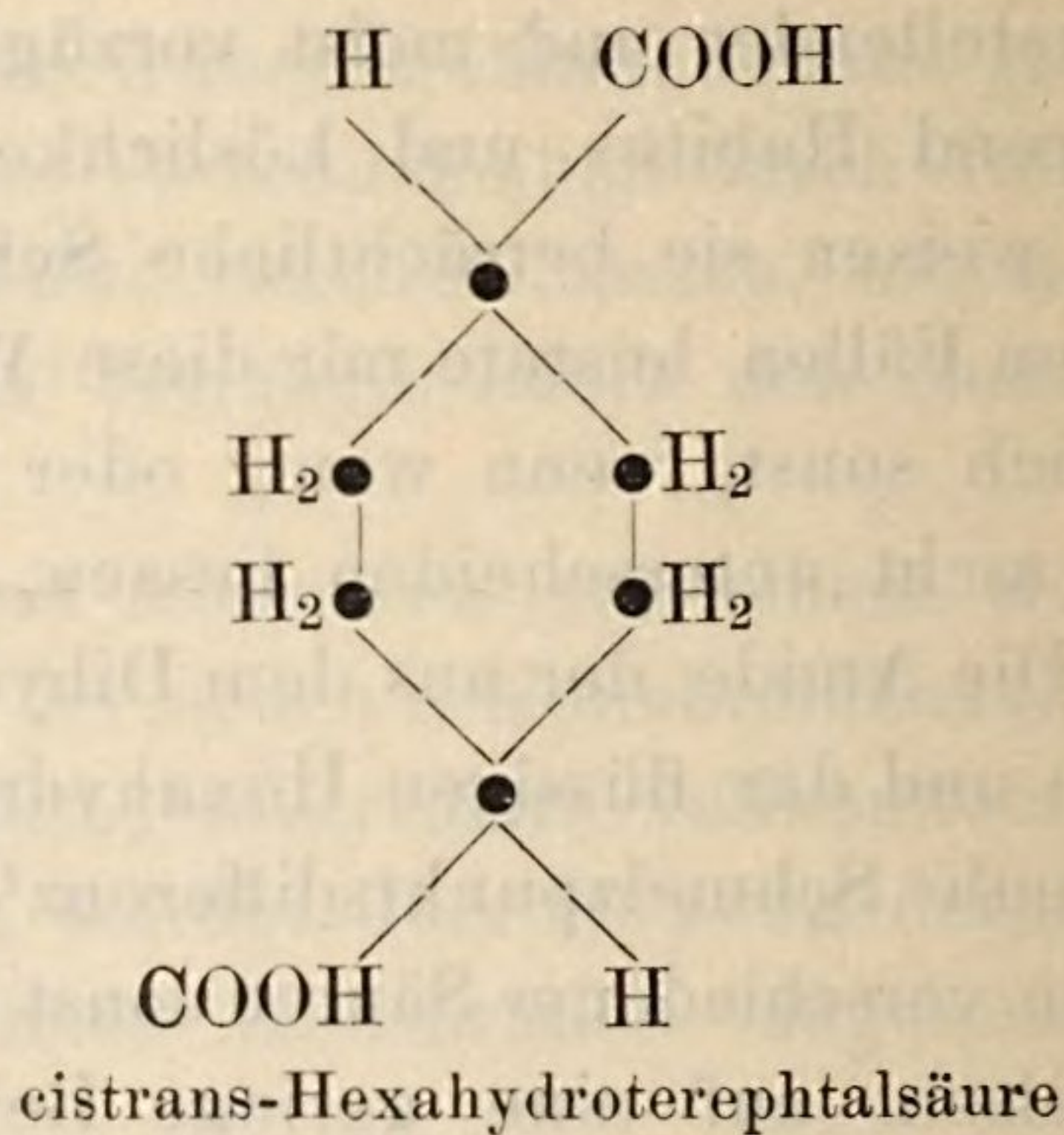
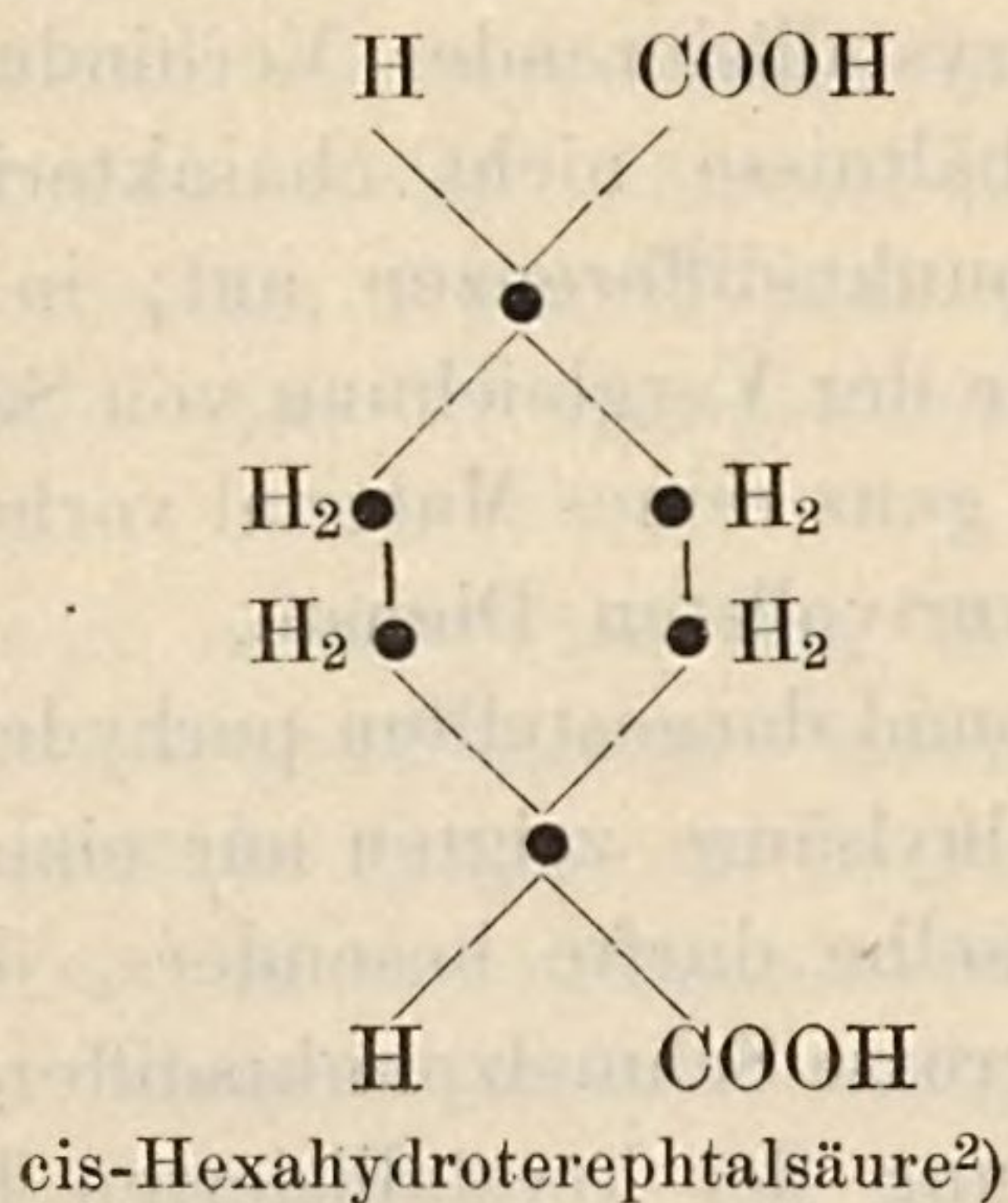
Ganz unbeeinflusst von der durch diese unerwarteten Beobachtungen veränderten Auffassung von der Konstitution der Anhydroecgoninspaltungssäure und ihrer Hydrierungsprodukte blieb die theoretisch bemerkenswerte Thatsache bestehen, dass die zwei, auf Grund der Anschauungen von Baeyers möglichen Hexahydro-p-toluylsäuren wirklich dargestellt sind, dass die eine, krystallinische von Markownikoff aus p-Toluylsäure, die zweite, flüssige von mir aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure erhalten und ferner aus dem unreinen flüssigen Präparate Markownikoffs isoliert wurde.

Die Isomerie der beiden Hexahydro-p-toluylsäuren entspricht derjenigen von Crotonsäure und Isocrotonsäure in gleicher Weise wie die Isomerie der zwei Hexahydroterephthalsäuren derjenigen von Fumar-

1) Siehe im experimentellen Teil; die Differenz betrug $1-3^0$; wurden die beiden Amide gleichzeitig am Thermometer erwärmt, so schmolz das Amid der neuen Säure teilweise, wenn das der Säure Markownikoffs eben verflüssigt war.

2) Zu einer eingehenderen Untersuchung reichte mir leider das Material von keiner der beiden Säuren aus.

säure und Maleïnsäure¹⁾. Die folgenden Symbole mögen dies veranschaulichen:



1) von Baeyer, Lieb. Ann. 245, 130.

2) Die Punkte bedeuten in diesen Formelbildern, wie in der citierten Originalabhandlung, Kohlenstoffatome.

Crotonsäure und Isocrotonsäure wurden bekanntlich früher für strukturverschieden gehalten, nämlich erstere für Äthylidenessigsäure, letztere für Vinylessigsäure und auch heute erfreut sich die Anschauung von der Strukturidentität und Configurationsisomerie derselben noch nicht unbestrittener Geltung. Hauptsächlich das Verhalten beider Säuren gegen Halogene und Halogenwasserstoffe und der Vergleich mit den analog konstituierten Säuren der aromatischen Reihe, den Zimmtsäuren, deren Verschiedenheit durch Strukturformeln nicht zu deuten ist, veranlassen dazu, für Crotonsäure und Isocrotonsäure Strukturgleichheit und geometrische Isomerie anzunehmen; wir verdanken diese Auffassung den Arbeiten von J. Wislicenus.¹⁾

Ich glaube in dem Nachweis der Existenz zweier geometrisch isomerer Hexahydro-p-toluylsäuren eine kräftige Stütze für die Annahme der Stereoisomerie von Crotonsäure und Isocrotonsäure erblicken zu dürfen.

Auf Grund der Bildung der festen Crotonsäure aus Tetrolsäure $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ durch Behandlung mit Natriumamalgam²⁾ wird ihr die „plansymmetrische“ (cis-), der flüssigen Isocrotonsäure die „centrisch-symmetrische“ (cistrans-) Configurationsformel zugeschrieben.

Es läge gemäss diesen Beziehungen nahe, die krystallisierende Hexahydro-p-toluylsäure als die maleïnoïde (entsprechend Crotonsäure), die flüssige als die fumaroïde Form (entsprechend Isocrotonsäure) zu betrachten; diese Annahme ist aber rein hypothetisch; ihr widerspricht die citierte Angabe Markownikoffs³⁾, dass die feste Hexahydro-p-toluylsäure beim Erhitzen zum Teil in die flüssige übergehe, während umgekehrt die Isocrotonsäure beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° in Crotonsäure übergeführt wird.⁴⁾

Bei der Configurationsbestimmung der hydrierten p-Toluylsäuren fehlt eben das Hilfsmittel der Anhydridbildung, welchem von Baeyer bei dem Studium der hydrierten Phtalsäuren, Perkin bei der Untersuchung seiner synthetisierten Hexahydro-isophtalsäuren die Möglich-

1) Lieb. Ann. 248, 281 und „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“, Abh. d. mathem.-phys. Classe d. sächs. Acad. d. Wissenschaften. Bd. 14, S. 41.

2) Aronstein und Hollemann, Ber. 22, 1182.

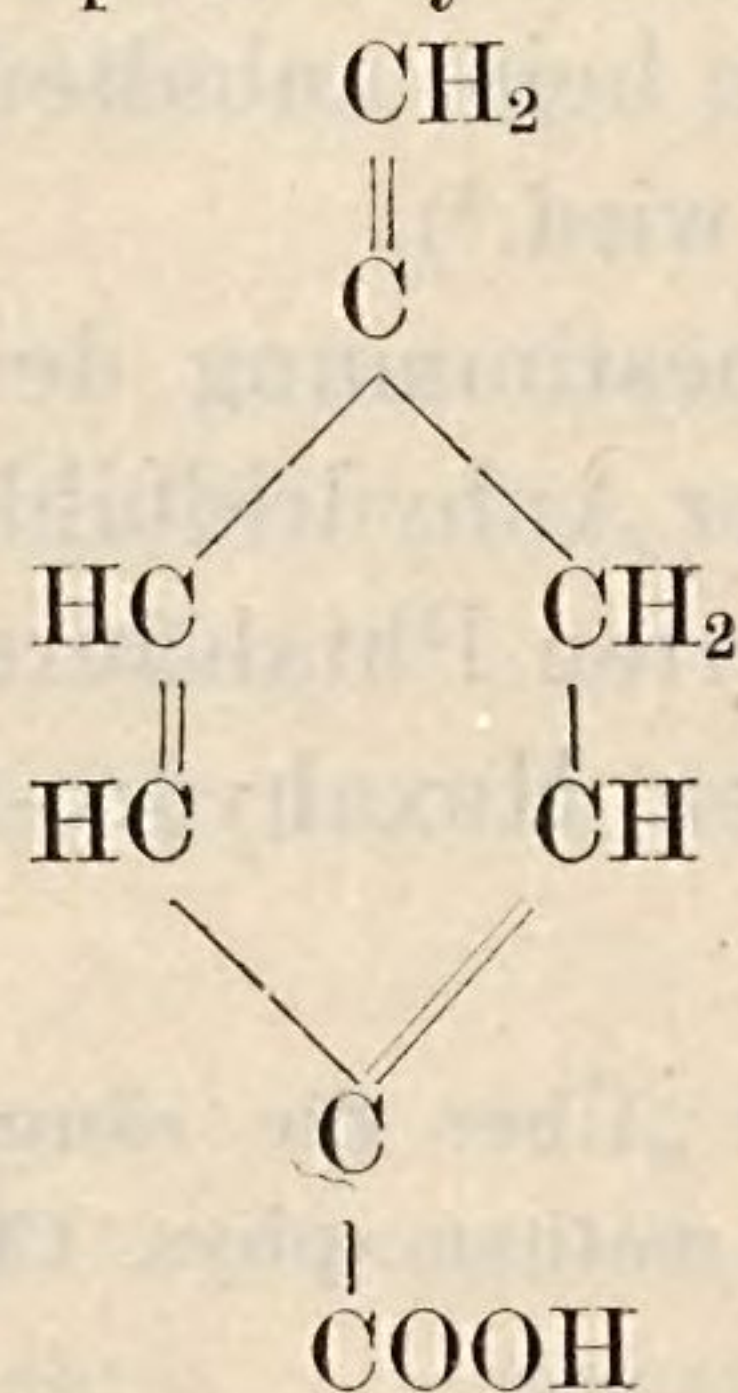
3) Diese provisorische Angabe Markownikoffs bedarf noch der Bestätigung; ich habe die feste Hexahydrosäure mit reiner Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 180° erhitzt; der grösste Teil der Säure blieb dabei unverändert, nur ganz wenig Schmiere wurde gebildet.

4) Hemilian, Lieb. Ann. 174, 330.

keit verdankte, den direkten „geometrischen Beweis“ für seine Configurationsannahme zu liefern.

Bei den hydrierten Phtalsäuren¹⁾ geben nämlich sowohl die cis- als auch die trans-Säuren Anhydride, die letzteren sind aber, da in ihnen eine bedeutende Spannung herrscht, unbeständiger als die entsprechenden cis-Anhydride. Die beiden Hexahydroisophtalsäuren²⁾ liefern dagegen beim Behandeln mit Acetylchlorid dasselbe Anhydrid, welches durch Verseifung die höher schmelzende und schwerer lösliche, offenbar maleinoide Säure liefert. Wo das Hilfsmittel der Anhydridbildung versagte, wie bei den Hexahydroterephthalsäuren³⁾ und neuerdings bei den Terpinen⁴⁾ und ihren Derivaten, pflegte von Baeyer die niedriger schmelzende und leichter lösliche Form als cis-Modifikation zu bezeichnen. Folgt man aber bei den Hexahydro-p-toluylsäuren diesem Gebrauche, so sind Widersprüche unvermeidlich, da die höher schmelzende Form die leichter lösliche ist und da ferner auch die analoge Crotonsäure, obgleich höher schmelzend wie die Isocrotonsäure, als cis-Form aufgefasst wird. Ich ziehe es daher vor, die krystallisierende Säure Markownikoffs als Γ^α Hexahydro-p-toluylsäure, meine flüssige als Γ^β Hexahydro-p-toluylsäure zu bezeichnen.⁵⁾

Die Resultate, welche die Reduktion der p-Methylen-dihydrobenzoesäure, nämlich einerseits die direkte Hydrierung, andererseits die Anlagerung von Bromwasserstoff und darauffolgende Hydrierung, ergeben hatte, widersprachen, wie oben ausgeführt wurde, der von Einhorn und Tahara aufgestellten Konstitutionsformel einer drei doppelte Bindungen enthaltenden $\Delta^{2,6}$ p-Methylen-dihydrobenzoesäure



1) Lieb. Ann. 258, 176 f.

2) Journ. chem. Soc. 1891, 801.

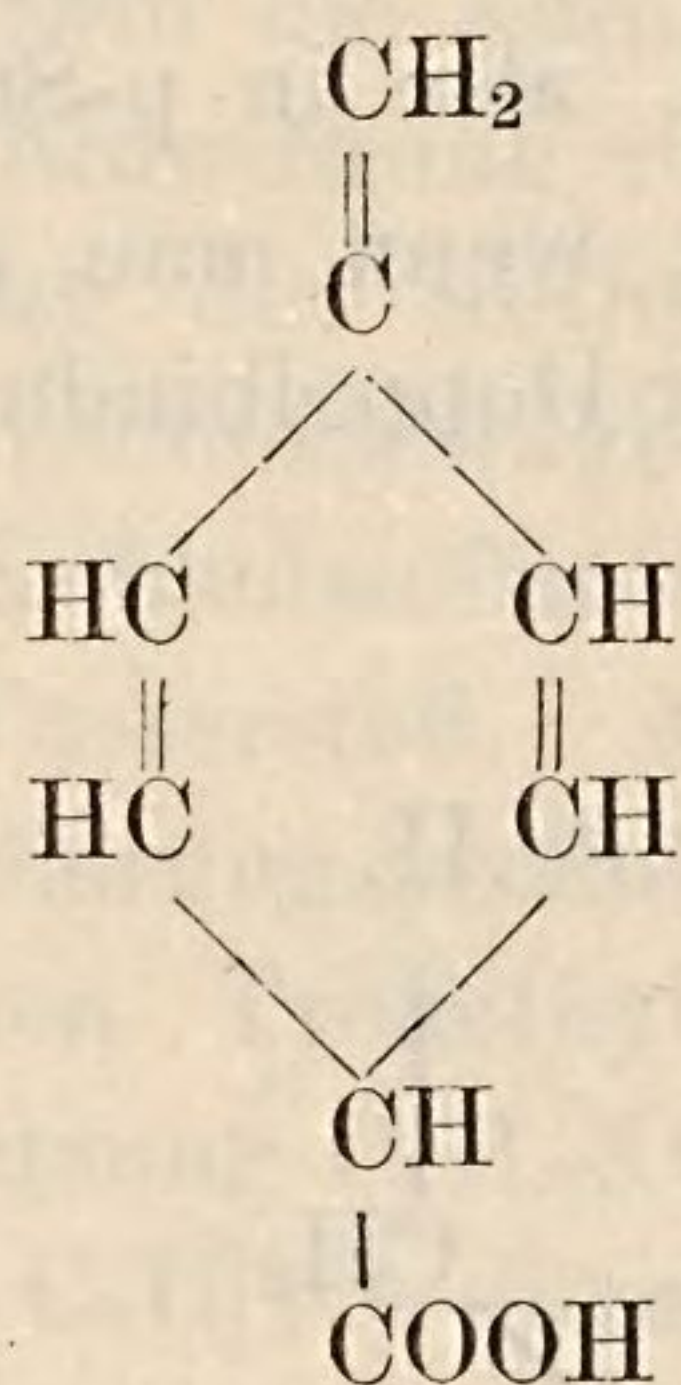
3) Lieb. Ann. 245, 133.

4) Ber. 26, 2862.

5) cfr. v. Baeyer, Lieb. Ann. 245, 138.

und zwangen zu einer anderen Annahme der Konstitution dieser Spaltungssäure, zu einer Auffassung, welche einerseits aus dem gesammelten experimentellen Material abgeleitet werden konnte und dann vice versa Schlüsse auf dessen theoretische Bedeutung erlauben sollte.

Ohne Einfluss auf die Widersprüche, welche sich ergeben hatten, bliebe es, wenn die Formel der $\Delta^{2,6}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure durch die Formel der einzigen stellungsisomeren, der $\Delta^{2,5}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure ersetzt würde:



Die Thatsache, dass man durch verschiedene Additionsreaktionen zwei verschiedene Reihen hydrierter Carbonsäuren von der Ausgangsverbindung ableiten kann, führt vielmehr zu der Annahme, dass die p-Methylen-dihydrobenzoësäure gar keine freie Methylengruppe, durch eine Doppelbindung mit dem Kerne verbunden, enthält, sondern dass die Methylengruppe an zwei Kohlenstoffatome des partiell hydrierten Kernes gebunden ist.

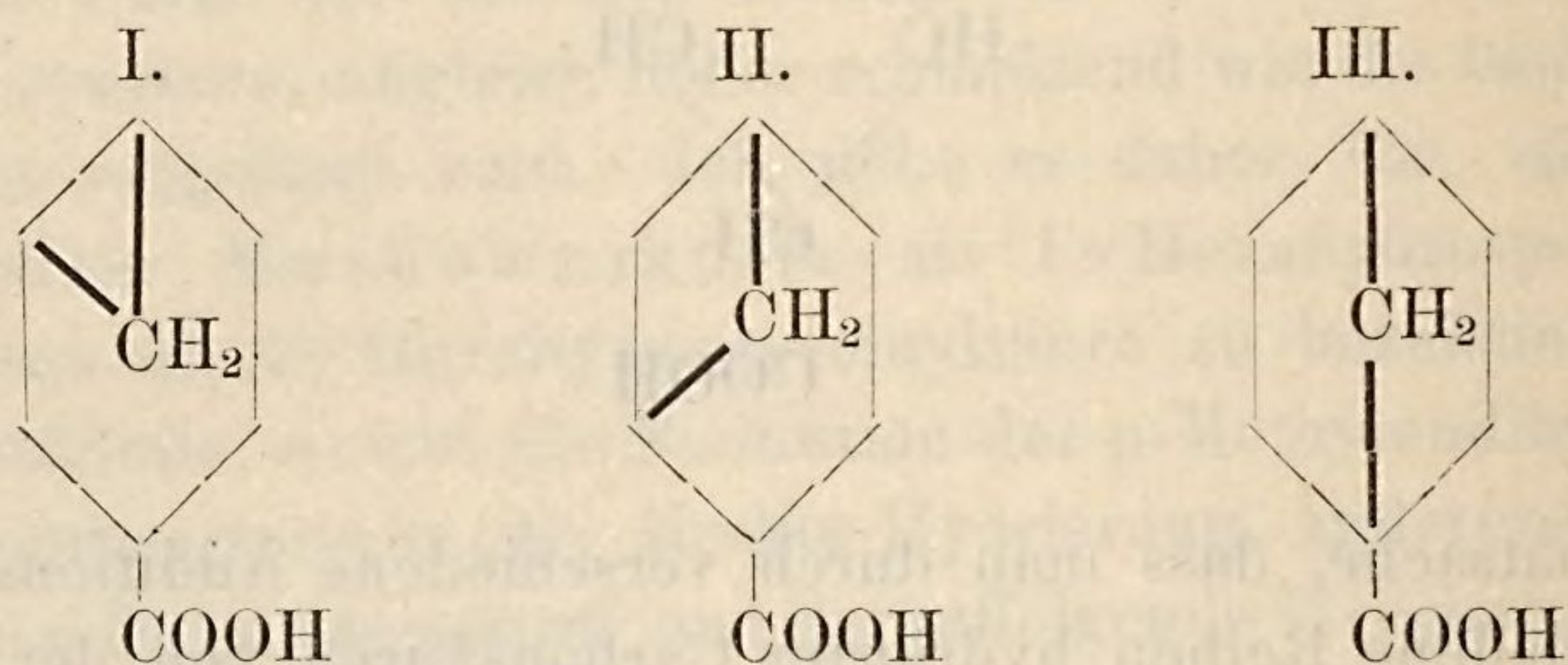
In diesem Falle kann die Säure nur zwei Doppelbindungen enthalten; dem widerspricht die Existenz des ungesättigten Dihydrobromids und des ungesättigten Tetrabromids nur bei oberflächlicher Betrachtung. Es muss nämlich angenommen werden, dass die Bindung der Methylengruppe an den Kern in zweifacher Weise, und zwar in beiden Fällen sehr leicht, zu lösen ist, so zwar, dass sie sich als Methylgruppe bzw. als substituiertes Methyl aufrichtet, gebunden entweder an das erste oder an das zweite von den beiden Kohlenstoffatomen, mit welchen die Methylengruppe der Ausgangsverbindung zusammenhängt.

Drei verschiedene Typen einer p-Methylen-dihydrobenzoësäure (das Zeichen para bezieht sich unbeeinträchtigt von allen Schwankungen in der Konstitutionserörterung auf eines, also jetzt auf eines der

beiden Kohlenstoffatome, an welchen das Methylen haftet), deren Methylengruppe an zwei Kohlenstoffatome des Kernes gebunden ist, sind denkbar; während das eine der beiden Kohlenstoffatome unter allen Umständen das in p-Stellung zum carboxyltragenden Kohlenstoffatom befindliche ist, kann das zweite

1. in m-Stellung zum carboxyltragenden, in o-Stellung zu ersterem Kohlenstoffatom,
2. in o-Stellung zum carboxyltragenden, in m-Stellung zu ersterem Kohlenstoffatom sein.
3. Das zweite Kohlenstoffatom kann das carboxyltragende Kohlenstoffatom selbst sein, also in p-Stellung zu ersterem stehen.

Die drei Typen werden, wenn man zunächst von den möglichen Isomerieen durch Stellung der Doppelbindungen absieht, durch folgende Symbole dargestellt:



Im ersten Fall enthält die Methylendihydrobenzoësäure die Verkuppelung eines partiell hydrierten Benzolringes mit einem Cyklopropan-(Trimethylen-)Ring.

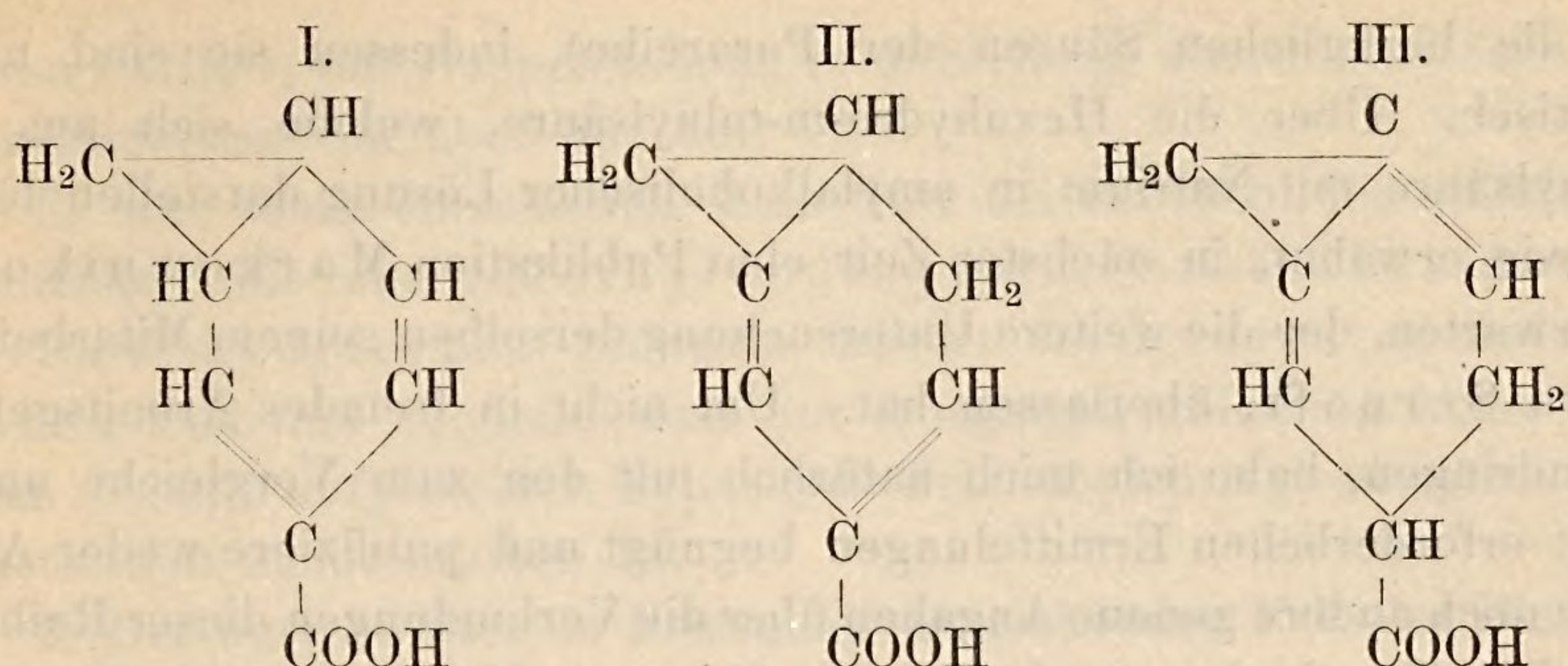
Im zweiten Fall die Kombination mit einem Cyklobutan-(Tetramethylen-)Ring oder einem Cyklobutenring.

Im dritten Fall die Kombination zweier fünfgliedriger Ringe zu einem System, dessen Peripherie einen Sechsring bildet.

Ich möchte mir erlauben, diese drei Möglichkeiten der Reihe nach zu erörtern.

1. Obgleich noch keine verwandten Verbindungen bekannt sein dürften, schien doch der erste Fall, die Existenz eines mit dem Dihydrobenzolkern kombinierten Trimethylenringes a priori nicht unwahrscheinlich.

Eine solche Methylendihydrobenzoësäure wäre in drei Formen möglich, die durch den Ort der zwei addierten Wasserstoffatome verschieden sind:



In den drei Fällen müssten die Additionsreaktionen so verlaufen, dass entweder, nämlich bei Einwirkung von Bromwasserstoff (vielleicht auch von Brom) die Bindung der Methylengruppe zum Kohlenstoffatom in m-Stellung zum carboxyltragenden gelöst oder dass die Bindung zum paraständigen Kohlenstoffatom aufgehoben würde, nämlich bei der Anlagerung von Wasserstoff. Ausgeschlossen erscheint die Möglichkeit, dass die Hydrierungsprodukte einer solchen Methylendihydrobenzoësäure noch den Trimethylenring enthalten; denn die Säuren von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ müssten gesättigt sein und eine Säure von der Formel $C_8H_{14}O_2$ liesse sich (ohne Ringsprengung) nicht darstellen; abgesehen von den zahlreichen Analysen macht von vornherein der Wechsel im Charakter zwischen der Ausgangsverbindung und ihren Hydroderivaten die Erörterung dieser Eventualität überflüssig.¹⁾

Die Produkte der Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure, welche ja erwiesenermassen keine hydrierten p-Toluylsäuren sind, wären also, wenn eine von den Konstitutionsformeln mit Trimethylenring richtig wäre, hydrierte Säuren der m-Toluylsäurereihe, die Säure $C_8H_{14}O_2$ wäre eine Hexahydro-m-toluylsäure, die anderen wären Tetrahydrosäuren, und zwar diejenige, für welche die Konstitution einer ungesättigten Säure mit Doppelbindung in α - β Stellung bewiesen wurde, Δ^1 Tetrahydro-m-toluylsäure.

Um die Frage zu entscheiden, habe ich die hydrierten Säuren der m-Toluylsäurereihe untersucht und mit den Säuren meiner Reihe verglichen; das Resultat war ein negatives; die Hydrosäuren der m-Toluylsäuregruppe sind zwar den aus Methylendihydrobenzoësäure dargestellten Hydrosäuren äusserst ähnlich (in weit höherem Grade

1) Die perhydrierte Säure mit Trimethylenring müsste ebensowohl wie die Methylendihydrobenzoësäure Bromwasserstoff addieren, während meine perhydrierte Säure nicht mit Bromwasserstoff reagiert.

als die bezüglichen Säuren der Parareihe), indessen sie sind nicht identisch. Über die Hexahydro-m-toluylsäure, welche sich aus m-Toluylsäure mit Natrium in amyalkoholischer Lösung darstellen lässt, ist, wie erwähnt, in nächster Zeit eine Publikation Markownikoffs zu erwarten, der die weitere Untersuchung derselben seinem Mitarbeiter, Herrn Sernoff, überlassen hat. Um nicht in fremdes Arbeitsgebiet einzudringen, habe ich mich natürlich mit den zum Vergleiche unbedingt erforderlichen Ermittlungen begnügt und publiziere weder Analysen noch andere genaue Angaben über die Verbindungen dieser Reihe.¹⁾

Die Hexahydro-m-toluylsäure, die nach Markownikoffs Verfahren dargestellt wurde, ist flüssig; von meiner perhydrierten Säure ist sie verschieden (die Schmelzpunktdifferenz der Amide beträgt 40°). Da die beiden Säuren geometrisch isomer sein könnten, habe ich durch Abbau der Hexahydro-m-toluylsäure die nur in einer Form mögliche Δ^1 Tetrahydrosäure dargestellt. Bei der Einführung von einem Bromatom in die perhydrierte Säure ergaben sich merkwürdige Beziehungen. Während die perhydrierte Säure aus Methylendihydrobenzoësäure sich nach dem Verfahren von Volhard glatt bromieren lässt, die feste Hexahydro-p-toluylsäure dagegen so gut wie gar nicht auf diesem Weg substituiert werden kann, wurde die Hexahydro-m-toluylsäure zum grossen Teil bromiert. Von der so erhaltenen α -Monobromhexahydro-m-toluylsäure unterschied sich indessen die nach der v. Baeyer'schen Modifikation²⁾ der Volhard'schen Methode dargestellte α -Monobromhexahydrosäure durch den um 18 bis 20° niedrigeren Schmelzpunkt; es wurden also die zwei geometrisch isomeren gebromten Säuren erhalten und die eine derselben, die niedriger schmelzende, konnte von der α -Monobromsäure meiner Reihe nicht unterschieden werden.

Die beiden α -Monobromhexahydrosäuren lieferten, wie die Theorie es fordert, beim Erhitzen mit Chinolin die nämliche Δ^1 Tetrahydrosäure, die sich merkwürdiger Weise ebenfalls, was Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse betraf, von der entsprechenden Δ^1 Tetrahydrosäure meiner Reihe nicht unterscheiden liess.

Hier erwiesen sich wieder die Säureamide als überaus wertvoll zur Charakterisierung; die Amide der beiden einander entsprechenden

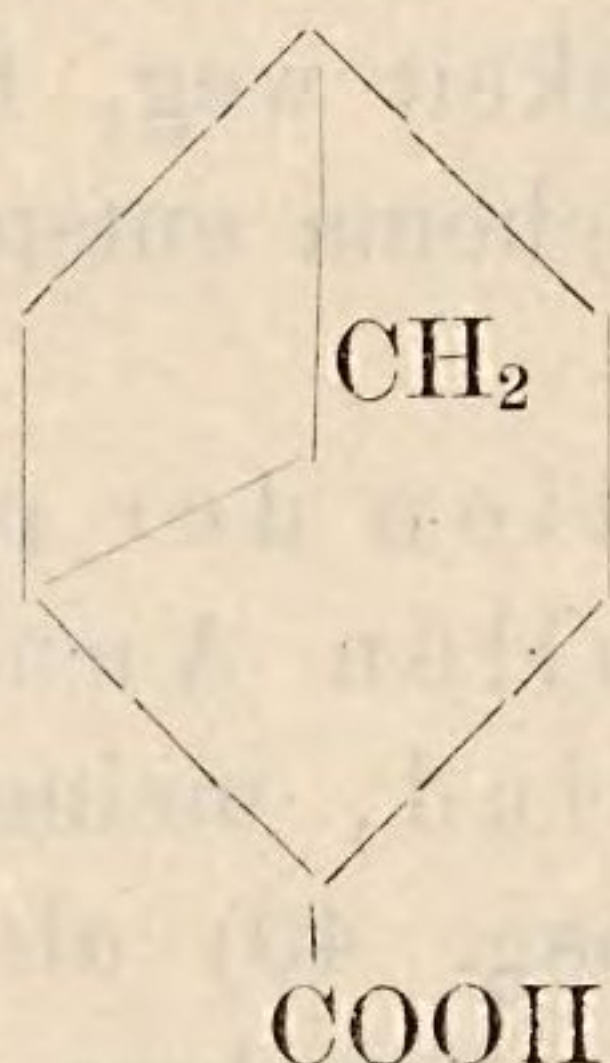
1) Die Herren Markownikoff und Sernoff entschuldigen hoffentlich, dass ich mir einige Körper, deren Studium und Publikation ihnen reserviert ist, vorweg angesehen habe.

2) Bei der Bromierung nach v. Baeyers Verfahren erhitze ich drei Stunden lang auf 150°.

Säuren $C_8H_{12}O_2$ mit Doppelbindung in Δ^1 Stellung wiesen eine Schmelzpunktsdifferenz von über 50° auf.

Es war somit entschieden, dass trotz der beobachteten auffälligen Ähnlichkeit die aus p-Methylen-dihydrobenzoesäure dargestellten hydrierten Säuren nicht hydrierte m-Toluylsäuren sind und folglich, dass der Ausgangsverbinding keine dem ersten der drei aufgestellten Typen (mit Trimethylenring) entsprechende Konstitution zuzuschreiben ist.

2. Bei dem zweiten in Erwägung zu ziehenden Fall der Bindung der fraglichen Methylengruppe in der p-Methylen-dihydrobenzoesäure wird die Existenz eines mit dem Dihydrobenzolkern verkuppelten Ringes von vier Kohlenstoffatomen angenommen, d. h. die Bindung der Methylengruppe an das in p- und ein in o-Stellung zum carboxyltragenden Kohlenstoff stehendes Kohlenstoffatom.



Diese Annahme lässt sich bedeutend rascher als die erste erledigen, so dass es unnötig ist, die einzelnen dem Typus entsprechenden Formeln anzuführen; einige derselben könnten übrigens, da der Benzolkern zwei addierte Wasserstoffatome enthält, einen gesättigten Tetramethylen-(Cyklobutan-)ring besitzen, andere einen Cyklobutenring.

A priori erscheint diese Annahme als höchst unwahrscheinlich wegen der — wie heute wohl meist angenommen wird — geringen Bildungstendenz und der wahrscheinlich geringen Beständigkeit des von vier Kohlenstoffatomen gebildeten Ringsystemes; im vorliegenden Falle wäre auch die Entstehung eines solchen Körpers wohl in keiner Hinsicht mehr begünstigt als die Bildung einer dem ersten Typus mit Trimethylenring entsprechenden Verbindung.

Auch durch einen direkten Beweis ist dieser zweite Fall ausgeschlossen. Die aus Methylen-dihydrobenzoesäure durch Hydrierung gewonnenen Säuren müssten, wenn die Ausgangsverbinding eine derartige Konstitution besäße, wie leicht einzusehen, der Gruppe hydrierter o-Toluylsäuren angehören, da ihre Zugehörigkeit zur p-Reihe ausgeschlossen ist; die Säure von der Formel $C_8H_{14}O_2$ wäre Hexahydro-

o-toluylsäure. Nun sind aber die beiden möglichen Hexahydro-o-toluylsäuren, eine feste und eine flüssige, bereits bekannt und verschieden von der von mir dargestellten perhydrierten Säure. In seiner Abhandlung: „Über die Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure)“ erwähnt Markownikoff¹⁾, dass Herr Sernoff die Hydrierung der o-Toluylsäure zu studieren begann und zu einer krystallinischen Hexahydrosäure gelangt ist. Die zweite Hexahydro-o-toluylsäure wurde schon im Jahre 1888 von Paul C. Freer und W. H. Perkin jun.²⁾ beschrieben³⁾, welche dieselben durch Einwirkung von Methylpentamethyldibromid auf Natriummalonsäureester und Erhitzen der zunächst gebildeten Dicarbonsäure (Abspaltung von Kohlendioxyd) des Hexamethylens darstellten. Diese Hexahydrosäure ist flüssig und siedet bei 235--236°, d. i. um 10—12° niedriger als die zu vergleichende Säure meiner Reihe, sie ist also von letzterer verschieden⁴⁾.

Hiermit fällt die Möglichkeit weg, für die Methylenhydrobenzoësäure eine dem zweiten Schema entsprechende Konstitutionsformel anzunehmen.

3. Für die Konstitution der p-Methylenhydrobenzoësäure bleibt von allen Annahmen, die überhaupt in Betracht zu ziehen sind, meines Erachtens nur die eine übrig, welche oben (cfr. pag. 40) als dritter möglicher Fall angeführt wurde, nämlich die Annahme, dass die besprochene Methylengruppe der Anhydroecgoninspaltungssäure gebunden ist an das Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl trägt und an das zu ersterem in p-Stellung stehende.

Sobald man nun diese infolge des Ausschlusses aller übrigen Annahmen allein noch zu diskutierende Anschauung in Erwägung

1) Ber. 25, 3365. Siehe den Nachtrag.

2) Journ. chem. Soc. 1888, 209.

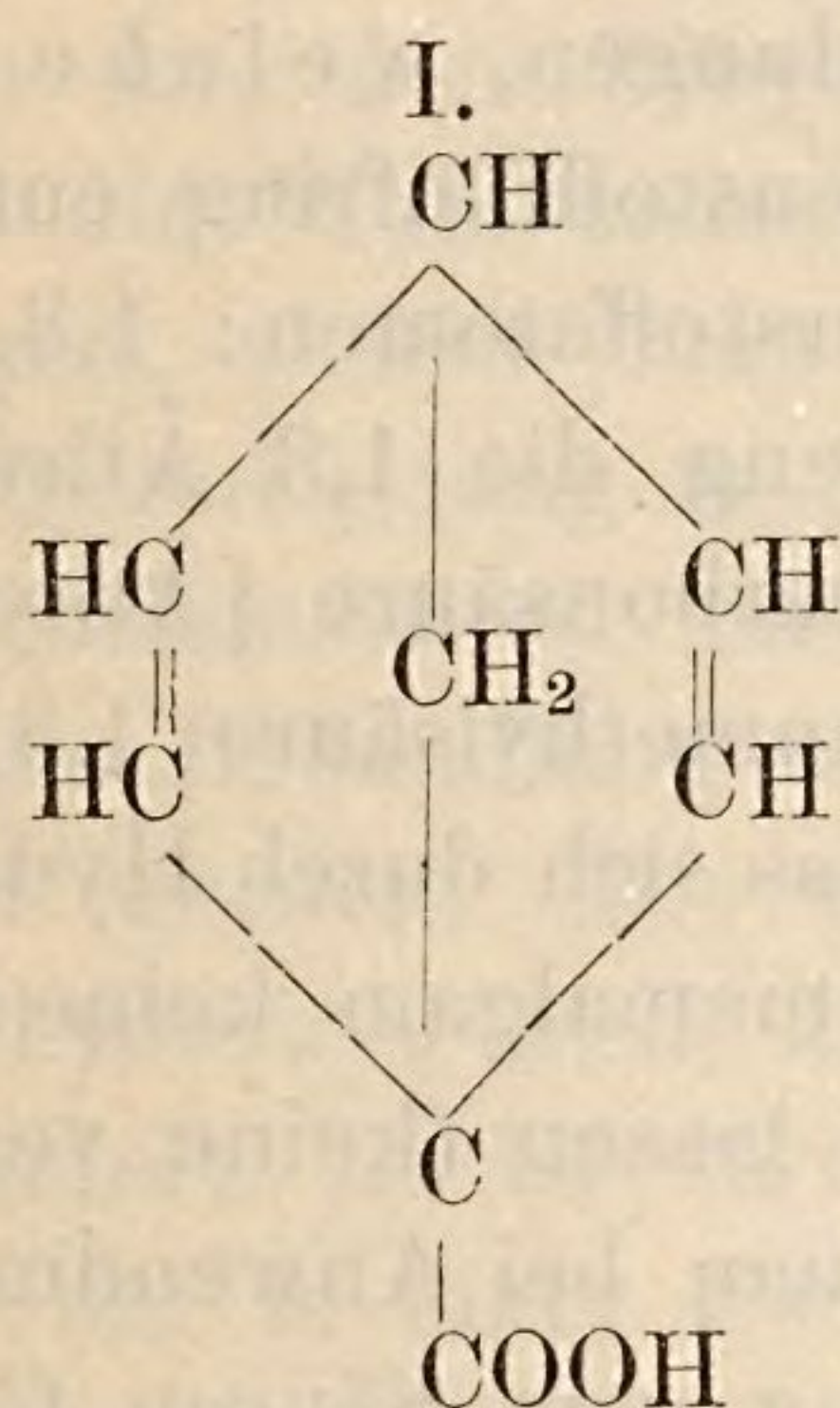
3) E. Haworth und W. H. Perkin jun. haben die soeben citierte Stelle aus Markownikoffs Abhandlung übersehen, wenn sie — Ber. 26, 2247 und in der neuesten Zeit Journ. chem. Soc. 1894, 86 — schreiben, dass noch keine Hexahydro-o-toluylsäure aus o-Toluylsäure erhalten und die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf letztere noch nicht untersucht worden sei; da ihnen am Vergleich der synthetischen Säure mit der durch Reduktion des entsprechenden Benzolderivates zu erhaltenden gelegen war, würden sie sonst auch ohne Zweifel den Fall geometrischer Isomerie betont haben, welcher gleiches Interesse wie die Isomerie der Hexahydro-p-toluylsäuren beansprucht.

4) Leider fehlen Angaben über charakteristische Derivate der synthetischen Hexahydro-o-toluylsäure, so dass ich mich mit der Differenz der Siedepunkte begnügen musste.

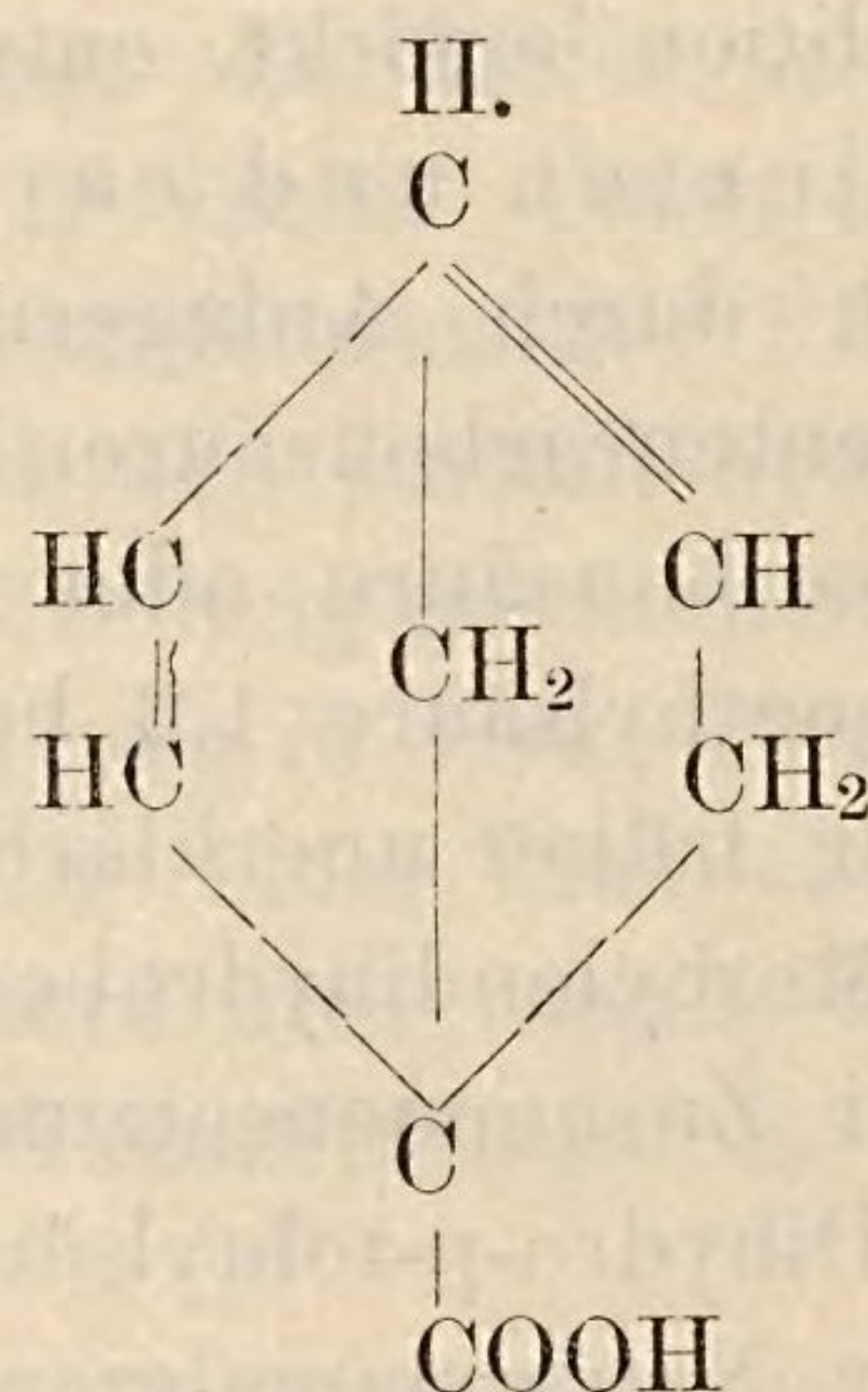
zieht, zeigt es sich, dass die sämtlichen beobachteten Thatsachen sich mit derselben nicht nur vereinigen, sondern dass sie sich sogar sehr elegant erklären lassen und es ergibt sich eine ganze Reihe von Beziehungen, welche diese Konstitutionshypothese als äusserst wahrscheinlich erscheinen lassen.

Das Ringsystem, welches mithin in der p-Methylen-dihydrobenzoë-säure anzunehmen ist, lässt sich auffassen als die Kombination eines Dihydrobenzols mit dem Cyklopenten, oder anschaulicher als Kombination zweier Cyklopentenringe zu einem System, dessen Peripherie einen Sechsring bildet.

Zwei Formeln, welche sich durch die Lage einer Aethylenbindung, also den Ort des addierten Wasserstoffs unterscheiden, genügen den aufgestellten Voraussetzungen und sind daher in Betracht zu ziehen:



symmetrische oder $\Delta^{2,5}$



asymmetrische oder $\Delta^{2,4}$

p-Methylen-dihydrobenzoë-säure.

Die p-Methylen-dihydrobenzoë-säure enthält also nur zwei Doppelbindungen; eines ihrer Kohlenstoffatome ist quaternär gebunden. Infolge der Tendenz des quaternären Kohlenstoffatoms, eine der vier Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen zu lösen, kann die p-Methylen-dihydrobenzoë-säure zwei verschiedene Spaltungen erleiden, nämlich:

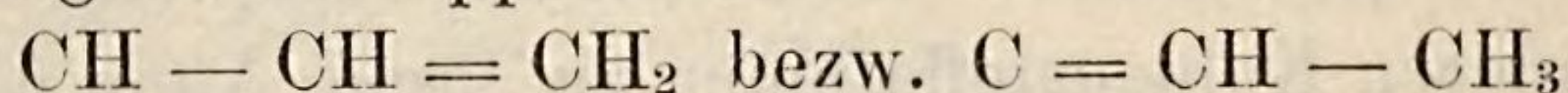
1. Die Sprengung kann an einer beiden Fünfringen gemeinsamen Bindung stattfinden und zwar an derjenigen, welche vom quaternär gebundenen carboxyltragenden Kohlenstoffatom ausgeht, in der Weise, dass die Methylengruppe sich als Methyl aufrichtet; auf diese Weise entstehen Verbindungen, welche einen methylylten Kohlenstoffsechsring enthalten, Hydroderivate der p-Toluylsäure.

Diese Spaltung findet statt bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und vielleicht auch bei der Addition von Brom.

Bei den zwei vorausgehend diskutierten Typen einer Methylen-dihydrobenzoësäure konnte die Methylengruppe an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen des Ringes sich als Methyl aufrichten. Die analoge Eventualität bei der nunmehr in Betracht gezogenen Konstitutionsannahme besteht darin, dass bei der ersten Art von Spaltung das quaternäre Kohlenstoffatom mit seinen vier Gruppen verbunden bleibt, das Methylen sich also am carboxyltragenden Kohlenstoffatom als Methyl aufrichtet. Dieser Fall wird indessen ausgeschlossen u. a. durch die Existenz der α -Monobromhexahydrosäure und der Δ^1 Säure $C_8H_{12}O_2$.

2. Die Sprengung kann an einer Bindung vor sich gehen, welche, ausgehend vom quaternären Kohlenstoffatom, der Peripherie des Systems, also dem Sechsring angehört (nur einem der zwei Fünfringe); durch diese Spaltung, welche die Wasserstoffaddition bewirkt, entstehen mithin Verbindungen, welche einen äthylierten und carboxylierten Kohlenstofffünfring enthalten, nämlich durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen: 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäuren¹⁾, durch Perhydrierung die 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäure oder Äthylpentamethylencarbonsäure [Äthylcyklopentenmethylsäure 1,3 bzw. Äthylcyklopentanmethylsäure 1,3]²⁾.

Die früher unerklärliche Beobachtung, dass sich durch Hydrierung der p-Methylen-dihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam keine Säuren von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$ darstellen lassen (keine vermeintlichen Dihydro-p-toluylsäuren), sondern dass man bei Anwendung von weniger Natriumamalgam, als zur Gewinnung von Säuren $C_8H_{12}O_2$ erforderlich ist, Gemenge von unveränderter Ausgangsverbindung und von Säuren, die der letzteren Zusammensetzung entsprechen, erhält, wird nun sehr leicht verständlich. Zur Sprengung der Bindung am quaternären Kohlenstoff sind zwei Atome Wasserstoff erforderlich und zur Überführung der Gruppe



in die folgende, eine gesättigte Seitenkette enthaltende Gruppe: $\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ werden zwei weitere Wasserstoffatome verbraucht; dass aber durch den Hydrierungsprozess eine Verbindung mit ungesättigter Seitenkette erstehen sollte, ist von vornherein sehr unwahrscheinlich.

1) cfr. Tiemann: „Über die Beschlüsse des internationalen, in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Kongresses zur Regelung der chemischen Nomenklatur“ Ber. 26, 1595 und zwar s. pag. 1607.

2) ibidem, pag. 1612.

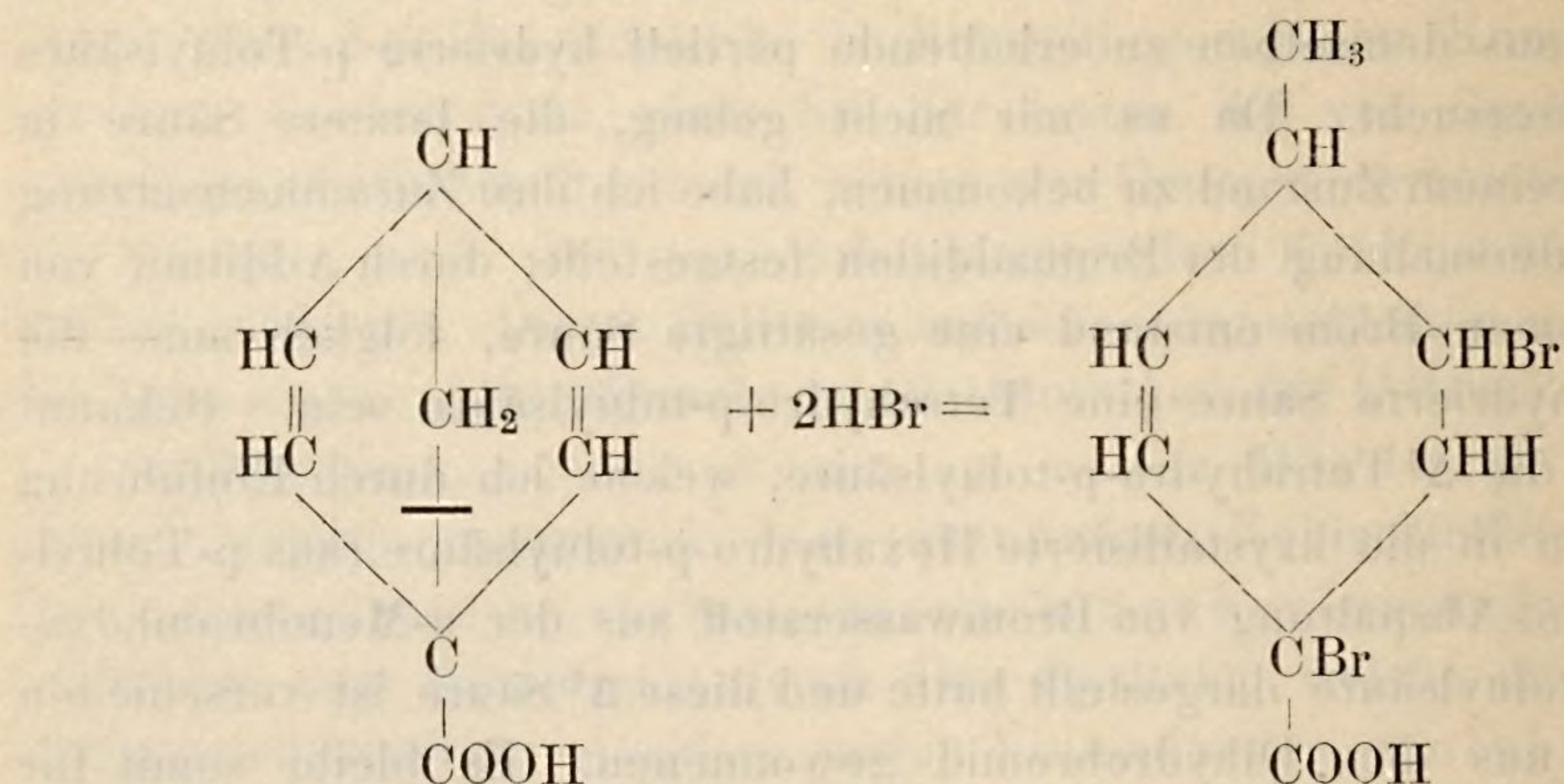
Um zwischen den beiden, oben angeführten Formeln (pag. 45) eine Entscheidung zu treffen, habe ich das Dihydrobromid der Methylen-dihydrobenzoësäure und die durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig aus demselben zu erhaltende partiell hydrierte p-Toluylsäure näher untersucht. Da es mir nicht gelang, die letztere Säure in analysenreinem Zustand zu bekommen, habe ich ihre Zusammensetzung durch Untersuchung der Bromaddition festgestellt; durch Addition von zwei Atomen Brom entstand eine gesättigte Säure, folglich muss die partiell hydrierte Säure eine Tetrahydro-p-toluylsäure sein. Bekannt war mir die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure, welche ich durch Einführung von Brom in die krystallisierte Hexahydro-p-toluylsäure (aus p-Toluylsäure) und Abspaltung von Bromwasserstoff aus der α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure dargestellt hatte und diese Δ^1 Säure ist verschieden von der aus dem Dihydrobromid gewonnenen. Es bleibt somit für letztere die Wahl zwischen der Δ^2 - und der Δ^3 Säure. Nach den Erfahrungen, welche man bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe mit Äthylenbindung in β - γ Stellung sowie bei den partiell hydrierten Benzolcarbonsäuren mit Doppelbindung in Δ^2 Stellung gesammelt hat¹⁾, durfte der Behandlung mit Alkali die Entscheidung in dieser Frage zuerkannt werden. Die ungesättigte Säure ging beim Einkochen mit Kaliumhydroxyd nicht in die Δ^1 Tetrahydrosäure über, sondern blieb unverändert, sie ist darnach anzusehen als Δ^3 Tetrahydro-p-toluylsäure, welche nur in einer Form möglich ist.

Hieraus ergibt sich nun die Constitution des Dihydrobromids der p-Methylen-dihydrobenzoësäure und weiterhin die Konstitution der letzteren selbst. Was das Dihydrobromid betrifft, so werden nach den Erfahrungen, welche wir von Baeyers Untersuchungen über die hydrierten Benzoldicarbonsäuren verdanken, bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln zwei in Para- oder Metastellung stehende Bromatome in einem solchen Komplex durch Wasserstoff ersetzt, während zwei in Orthostellung stehende ohne Ersatz eliminiert werden²⁾. Da aus dem Dihydrobromid der Methylen-dihydrobenzoësäure beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig eine Tetrahydrotoluylsäure ($C_8H_{12}O_2$ aus $C_8H_{10}Br_2O_2$) entsteht, müssen die Bromatome im Dihydrobromid in m- oder p-Stellung stehen und da die resultierende Tetrahydro-p-toluylsäure die Doppelbindung in Δ^3 Stellung enthält, muss sich dieselbe im Dihydrobromid an der nämlichen Stelle befinden.

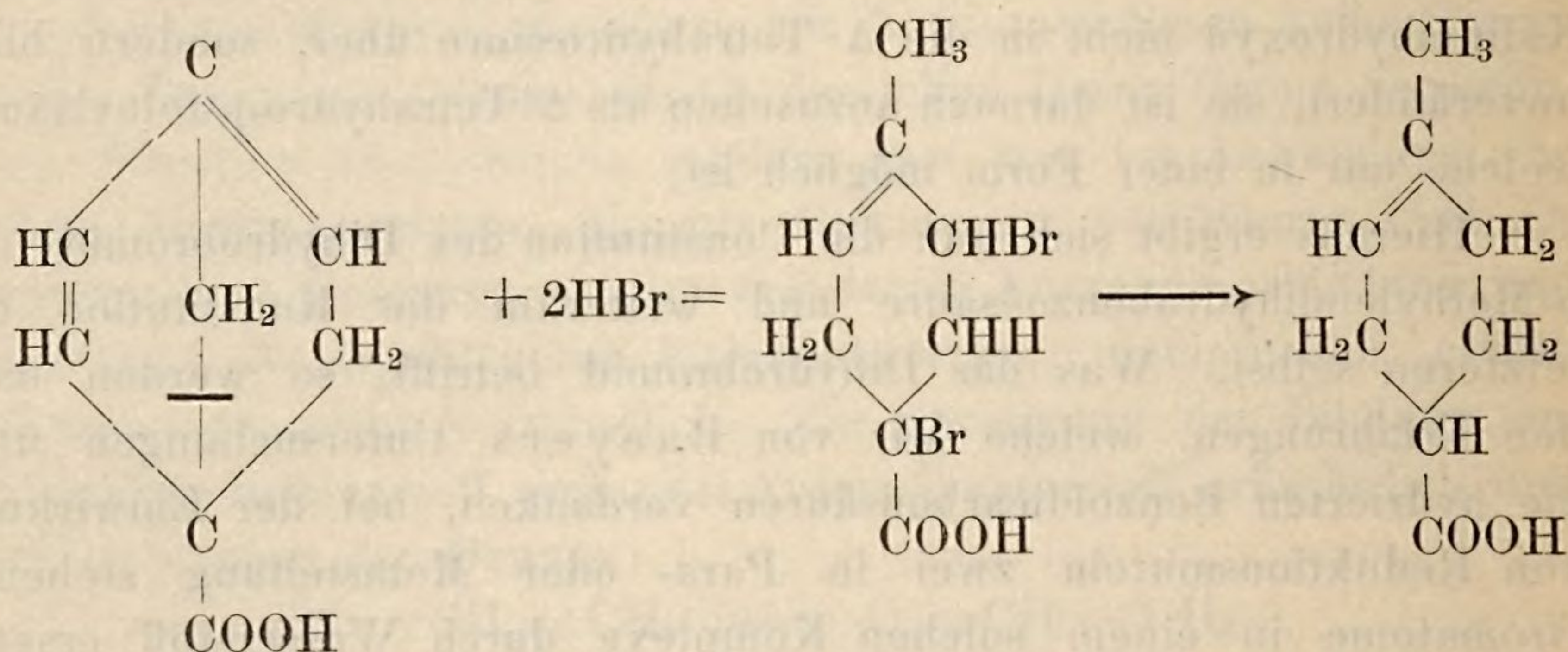
1) cfr. pag. 23.

2) Lieb. Ann. 245, 113 und 114.

Besäße die p-Methylen-dihydrobenzoesäure die Konstitutionsformel I.¹⁾, so wäre nur ein



Δ^2 -Dihydrobromid²⁾ möglich und dieses ist ausgeschlossen. Aus einer Methylendihydrobenzoesäure von der Konstitutionsformel II.¹⁾ kann dagegen ein Δ^3 -Dihydrobromid und eine Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure entstehen.



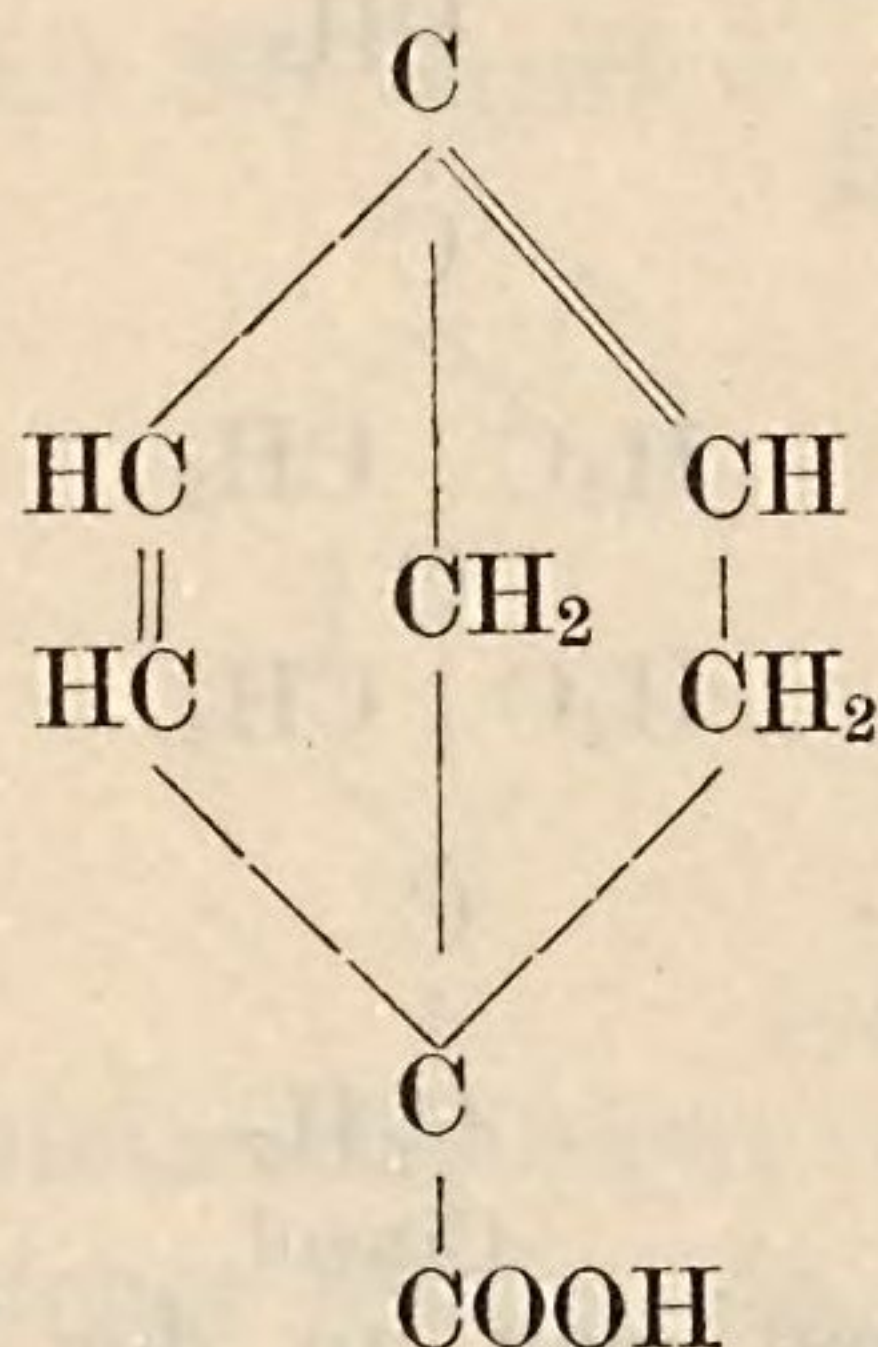
betr. d. Formulierung siehe³⁾

1) cfr. pag. 45.

2) Ein Δ^2 -Dihydrobromid wäre übrigens in zwei cistransisomeren Formen möglich; der Umstand, dass bei Anlagerung von Bromwasserstoff in der Kälte und Wärme das nämliche Dihydrobromid entsteht, welches sich auch nicht umlagern liess, spricht ebenfalls gegen die Δ^2 -Formel. —

3) Die Vertauschung der Formel durch ihr Spiegelbild in dieser Gleichung geschieht, um die Tetrahydrosäure nicht als Δ^4 -Säure bezeichnen zu müssen. (Δ^4 = Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure).

Mithin dürfte für die durch Spaltung des Anhydroecgoninäthylesterjodmethylats mit Alkali entstehende Säure folgende Konstitutionsformel einer $\Delta^{2,4}$ p-Methylen-dihydrobenzoësäure¹⁾ äusserst wahrscheinlich sein²⁾:

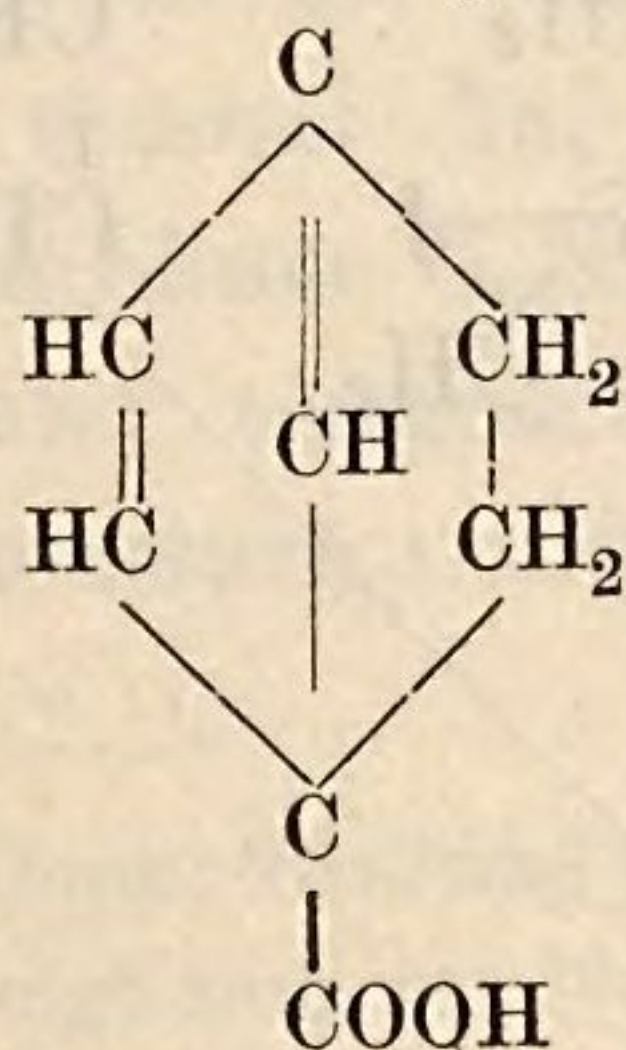


und es erübrigt, die sämtlichen Reaktionen dieser Verbindung, diejenigen ihrer Entstehung wie ihrer Spaltungen, übereinstimmend mit dieser neuen Auffassung zu formulieren.

Über die Konstitution der zweiten, von Einhorn und Friedländer³⁾ aus den Jodmethylenen von Ecgoninestern dargestellten p-Methylen-dihydrobenzoësäure lässt sich ohne experimentelle Untersuchungen keine Ansicht aussprechen. Es mag aber hier noch erwähnt werden, dass für die entsprechend der oben aufgestellten Formel I.

1) Es musste darauf verzichtet werden, die eigentümliche Konstitution in der Bezeichnung zum Ausdruck zu bringen; wurde aber auch der alte Namen beibehalten, so kann doch eine $\Delta^{2,4}$ Dihydrosäure die Methylengruppe nicht doppelt an das paraständige Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

2) Mit der gewonnenen Wahrscheinlichkeit für diese Formel musste ich mich begnügen; wenn die vorangehende Diskussion die verschiedenen Möglichkeiten einer Methylen-dihydrobenzoësäure berücksichtigte, so blieb doch die Annahme einer Methintetrahydrobenzoësäure von folgender Konstitution für diese Säure

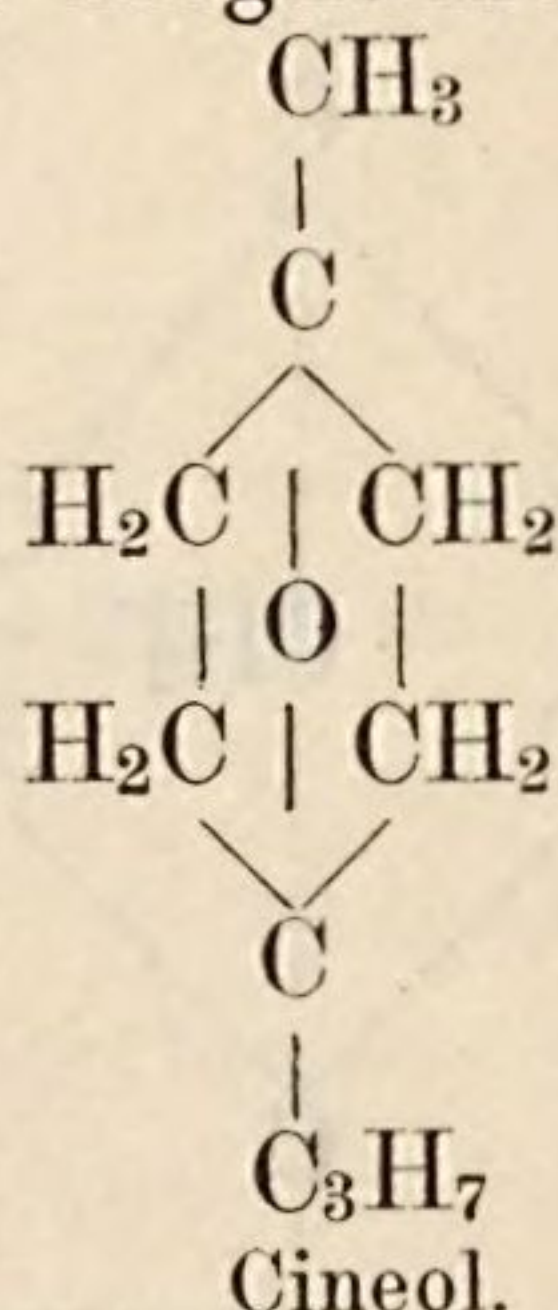


$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ noch unberücksichtigt. Diese scheint mir aus den nämlichen Gründen wie die pag. 45 aufgestellte Konstitutionsformel I. einer Methylen-dihydrobenzoësäure ausgeschlossen zu sein.

3) cfr. pag. 19.

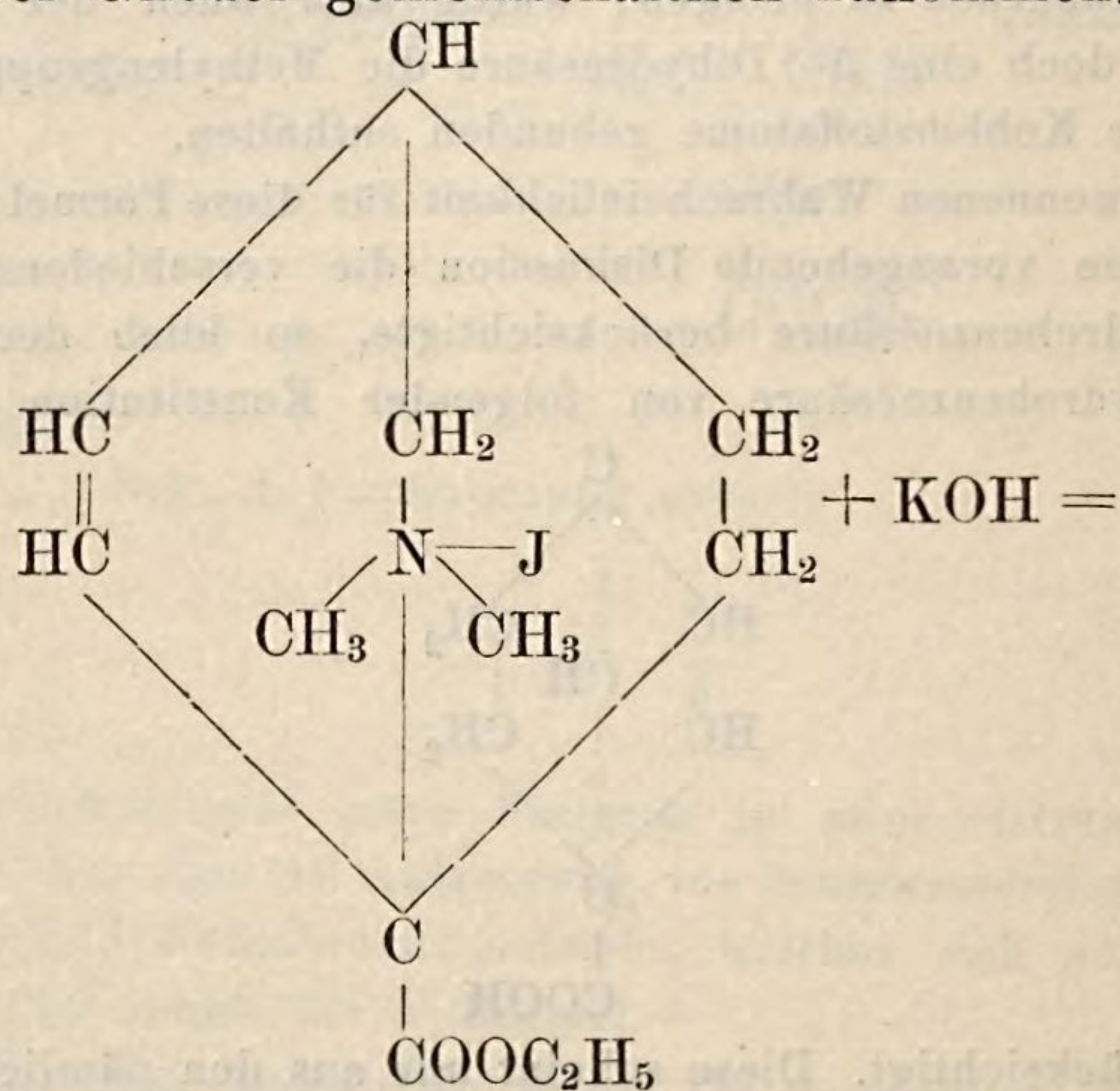
R. Willstätter, Inaug.-Diss.

konstituierte p-Methylen-dihydrobenzoesäure die Möglichkeit der Existenz zweier geometrisch isomerer Formen angenommen werden muss, falls man mit von Bayer¹⁾ für das bis zu einem gewissen Grad ähnlich konstitutierte Cineol an diese Möglichkeit glaubt.



In der That kann man sich an der Hand der Kékulé'schen Atommodelle von der Konstruierbarkeit dieser zwei isomeren Formen überzeugen; doch ist daran zu erinnern, dass noch kein Fall der Cistransisomerie beobachtet wurde von Disubstitutionsprodukten des Hexamethylens, bei welchen nur je eine der von den substituenten-tragenden Kohlenstoffatomen ausgehenden Valenzen als ausserhalb der Ringebene liegend anzunehmen ist.

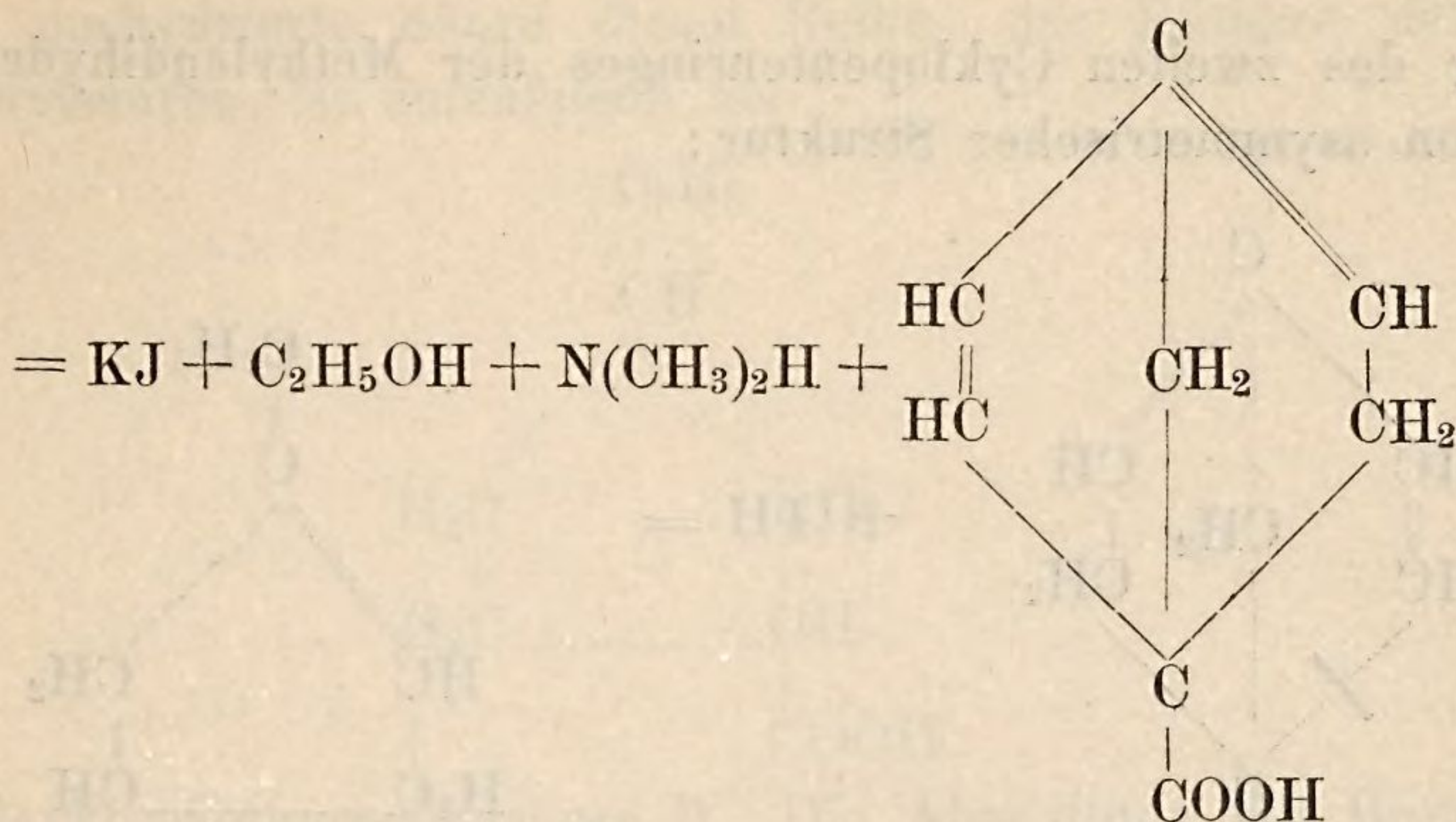
Bei der Entstehung der p-Methylen-dihydrobenzoesäure aus Anhydroecgonin findet ein Uebergang eines Systems zweier Sechsringe, die vier Glieder gemeinsam haben, in das System zweier Fünfringe statt, denen drei Glieder gemeinschaftlich zukommen.



Anhydroecgoninesterjodmethylat²⁾

1) Ber. 26, 2866.

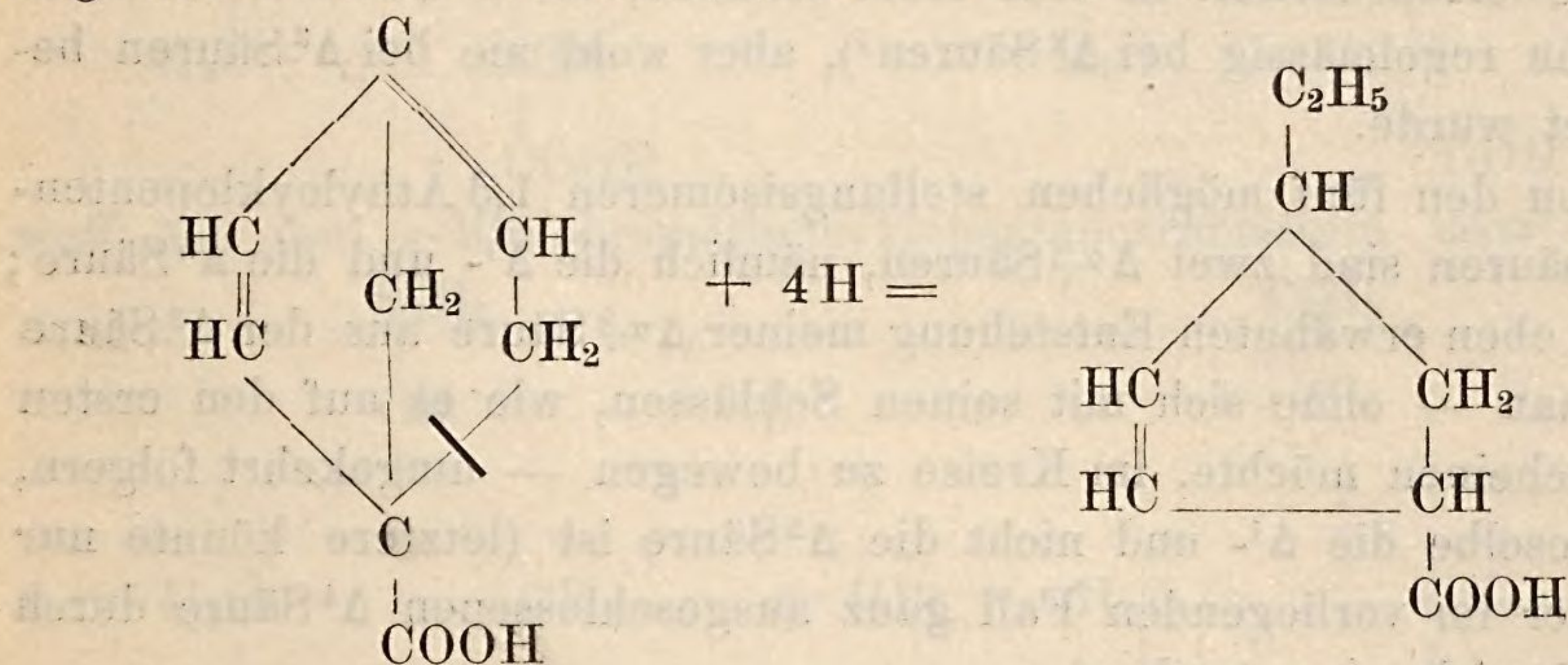
2) Ich bediene mich der Übersichtlichkeit wegen einer etwas modifizierten Schreibweise der Merling-Einhorn'schen Formel für Anhydroecgonin.



p-Methylendihydrobenzoësäure.

Die Bildung des stickstoffhaltigen Zwischenproduktes, dessen Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist, der p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure¹⁾, bleibe hierbei noch unerörtert.

Die Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

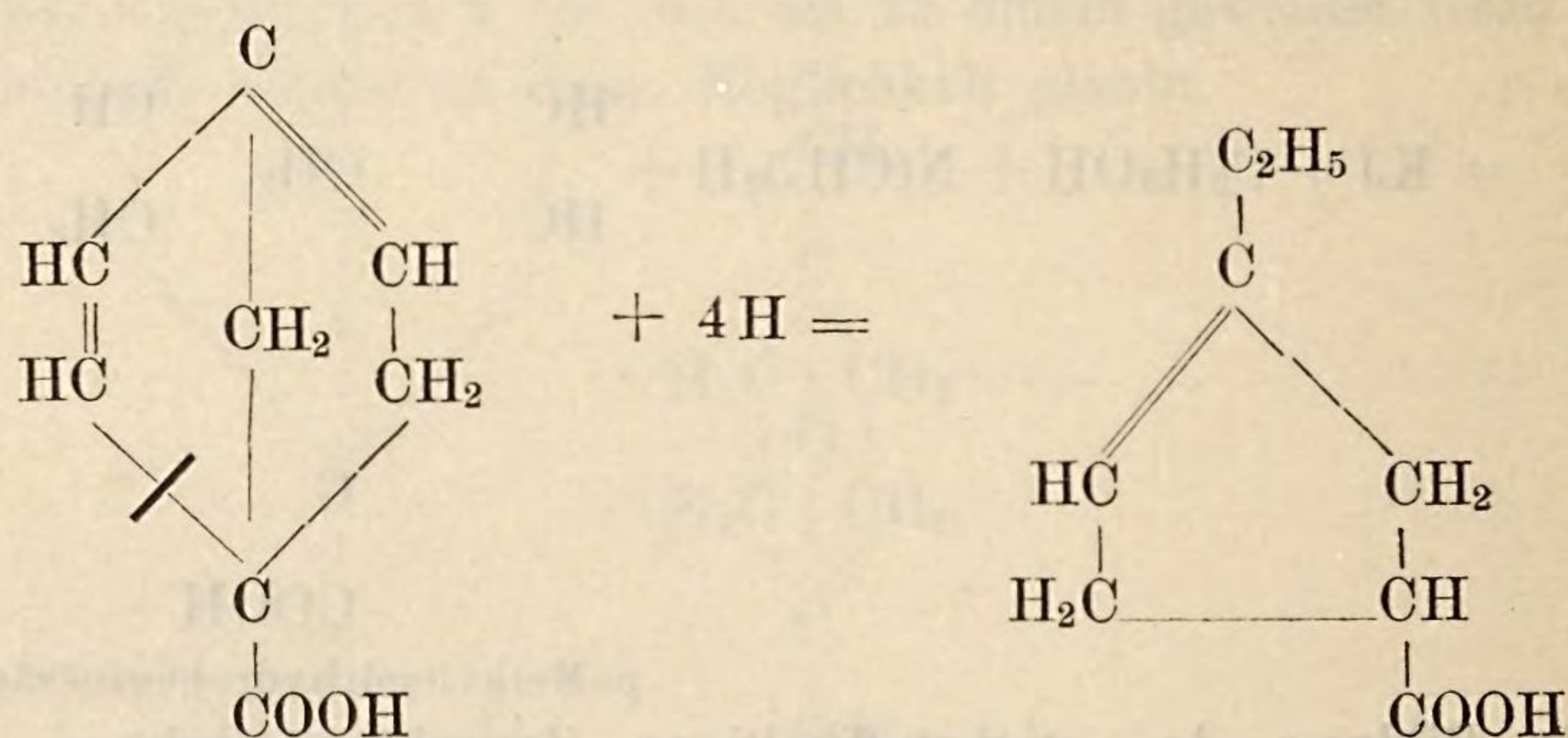


Das primäre Reduktionsprodukt ist die Δ^2 1,3 Äthylcyclopentencarbonsäure,²⁾ welche in zwei geometrisch isomeren Formen möglich ist; die bei der Hydrierung in der Kälte entstehende Säure erhalte das Zeichen Γ^α , die nur einmal bei der Reduktion in der Wärme rein isolierte zweite flüssige Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ werde mit Γ^β bezeichnet; allerdings ist es nicht ganz ausgeschlossen, dass in letzterer die Δ^3 1,3 Äthylcyclopentencarbonsäure vorliegt, entstanden durch die Auf-

1) cfr. pag. 17 und 18.

2) Zur Benennung der Doppelbindung geht man vom carboxyltragenden Kohlenstoffatom (1) aus und bewegt sich zur Numerierung der Ringkohlenstoffatome im Sinne der Uhrzeigerdrehung; die Doppelbindung wird mit der Zahl des Kohlenstoffatoms bezeichnet, von welchem sie ausgeht. (v. Baeyer, Lieb. Ann. 245, 111.) Bei der Numerierung der Substituenten beginnt man mit dem Alkyl und zählt ebenfalls im Uhrzeigersinne. (Tiemann, Ber. 26, 1602.)

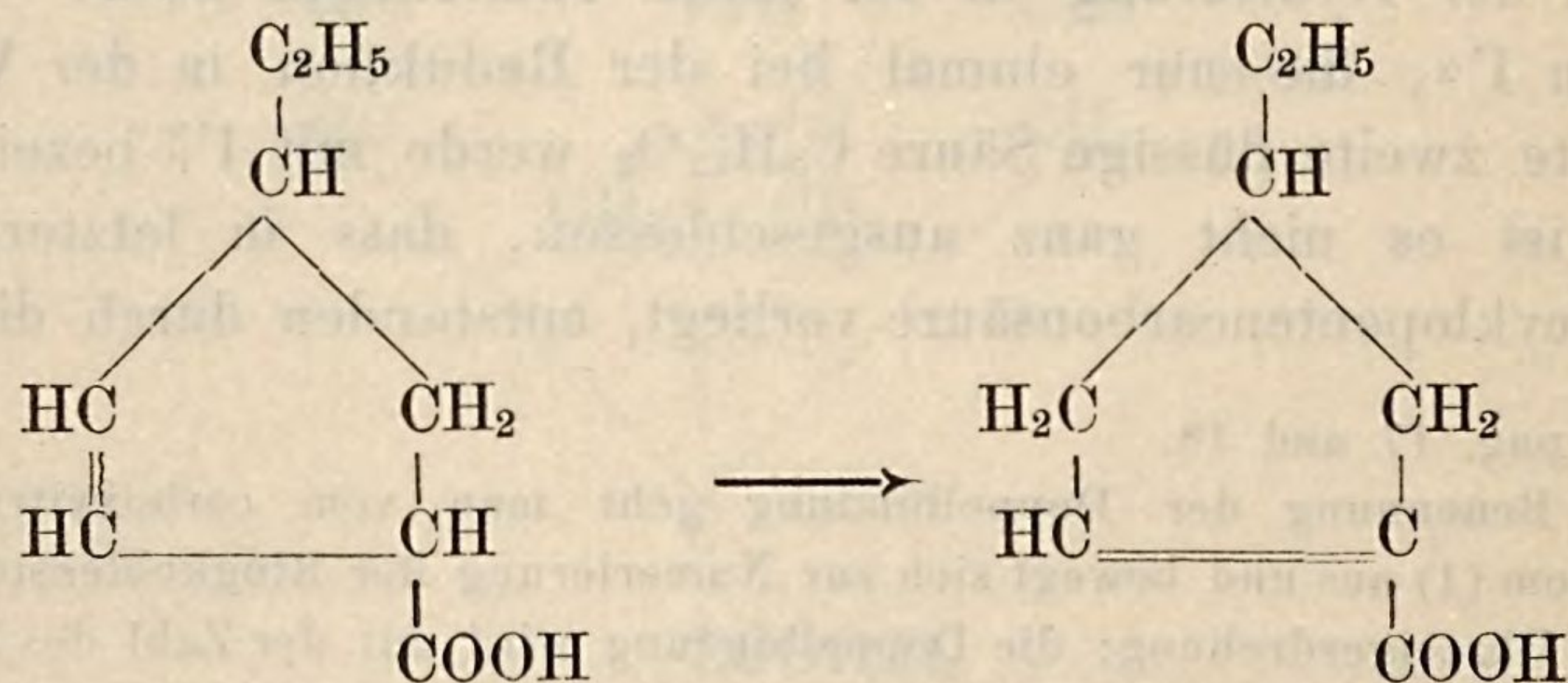
spaltung des zweiten Cyklopentenringes der Methylendihydrobenzoösäure von asymmetrischer Struktur:



Dass aber bei der Bildung des primären Reduktionsproduktes (der I. flüssigen Säure) nicht die letztere Spaltung stattgefunden hat, d. h. dass dieses nicht die Δ^3 Äthylcyklopentencarbonsäure ist, folgt aus seiner Überführbarkeit in eine feste isomere, die $\Delta^{\alpha,\beta}$ Säure, da diese Reaktion regelmässig bei Δ^2 Säuren¹⁾, aber wohl nie bei Δ^3 Säuren beobachtet wurde.

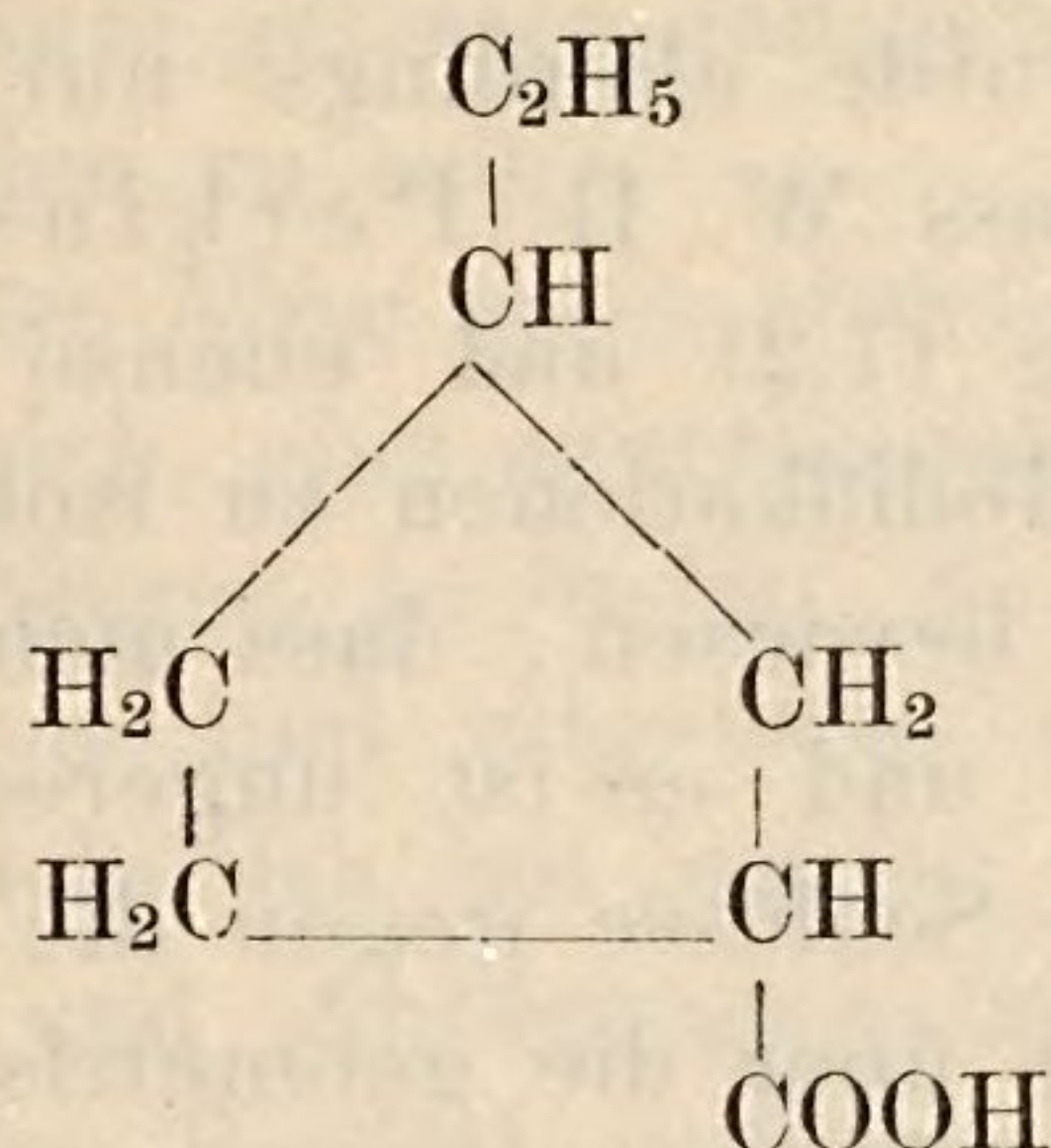
Von den fünf möglichen stellungsisomeren 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäuren sind zwei $\Delta^{\alpha,\beta}$ Säuren, nämlich die Δ^1 - und die Δ^5 Säure; aus der eben erwähnten Entstehung meiner $\Delta^{\alpha,\beta}$ Säure aus der Δ^2 Säure kann man — ohne sich mit seinen Schlüssen, wie es auf den ersten Blick scheinen möchte, im Kreise zu bewegen — umgekehrt folgern, dass dieselbe die Δ^1 - und nicht die Δ^5 Säure ist (letztere könnte nur aus einer im vorliegenden Fall ganz ausgeschlossenen Δ^4 Säure durch Alkalieinwirkung entstehen).

Die Bildung der Δ^1 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure aus der $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ Isomeren ist mithin in folgender Weise zu formulieren:

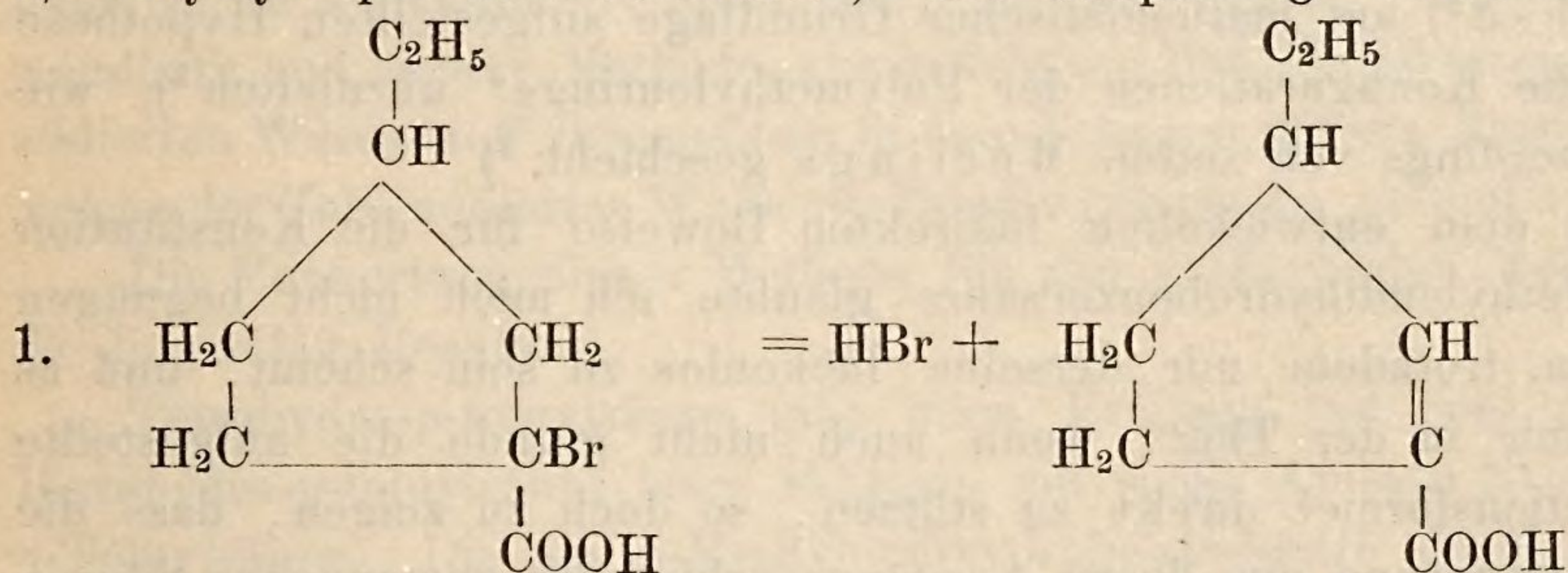


1) cfr. pag. 23.

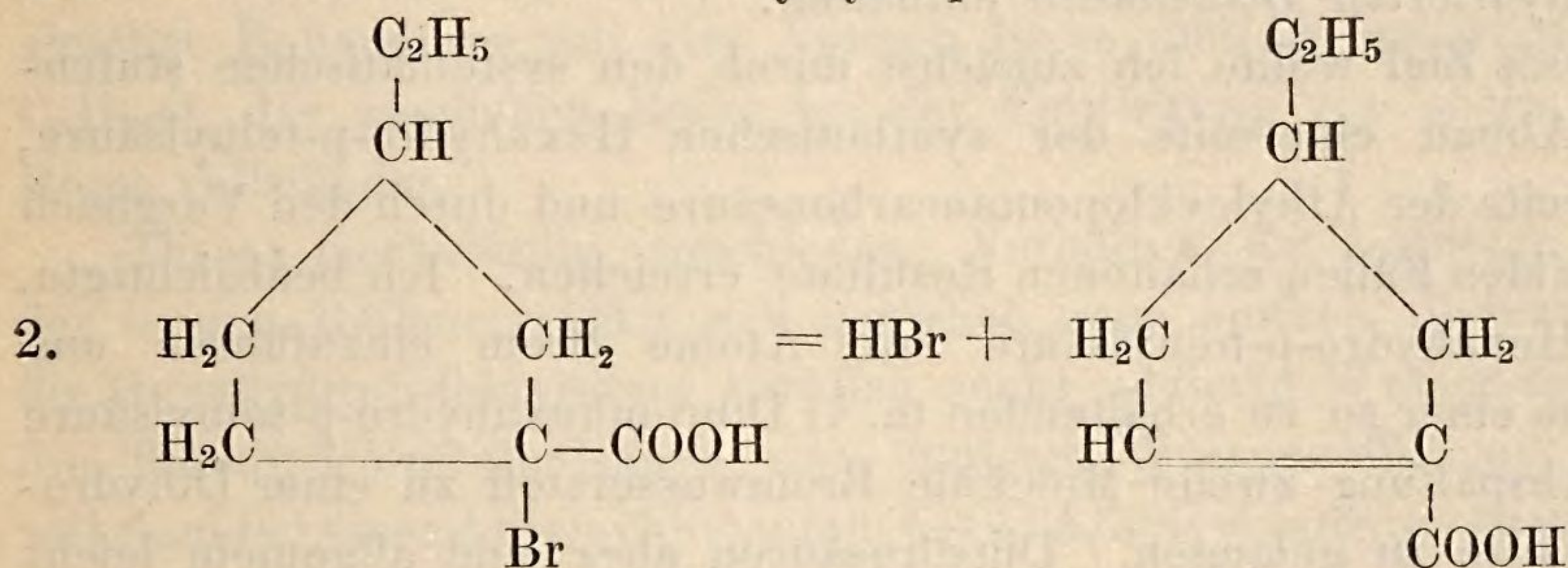
Die perhydrierte Säure dieser Reihe, das Isomere der Hexahydrotoluylsäuren, ist aufzufassen als



1,3 Äthylcyklopentancarbonsäure.¹⁾ Die Abspaltung von Bromwasser-



stoff aus der α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure lässt sich in



zweifacher Weise konstruieren, nämlich so dass die Δ^5 - oder die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure entsteht; durch die Identität der auf diese Weise erhaltenen Säure mit der aus der Δ^2 Säure durch Alkalibehandlung gewonnenen wird erstere Deutung ausgeschlossen und letztere bestätigt. (Siehe Gleichung 2.)

Da die Theorie der geometrischen Isomerie, welche von Baeyer für die Hexamethylenderivate entwickelt und die auch bei Verbindungen mit Trimethylenring Bestätigung gefunden hat, sich auch auf die

1) Es besteht die Absicht, mit dieser Verbindung Oxydationsversuche auszuführen, deren Resultate vielleicht zur Bestätigung der hier entwickelten Auffassung zu verwerthen sein dürften.

Substitutionsprodukte des Pentamethylens übertragen lässt, so muss die Äthylcyklopentancarbonsäure in zwei geometrisch isomeren Formen möglich sein; gefunden wurde allerdings nur eine einzige. Es ist hier daran zu erinnern, dass W. H. Perkins¹⁾ Bemühungen, die Pentamethyldicarbonsäure (1,2) und ebenso die Tetramethyldicarbonsäure (1,2) in zwei Modifikationen zu isolieren, erfolglos waren. Damit ist aber keineswegs bewiesen, dass nicht dennoch die beiden Formen existieren können und es ist ungerechtfertigt, aus diesen Lücken unserer Kenntnisse Schlüsse gegen die von A. von Baeyer entwickelten Anschauungen über die geometrische Isomerie und die Konfiguration des Hexamethylenringes und zu Gunsten der von H. Sachse²⁾ auf mathematischer Grundlage aufgestellten Hypothese „Über die Konfigurationen der Polymethylenringe“ abzuleiten³⁾, wie dies neuerdings von seiten Merlings geschieht.⁴⁾

Mit dem entwickelten indirekten Beweise für die Konstitution der p-Methyldihydrobenzoësäure glaubte ich mich nicht begnügen zu sollen, trotzdem mir derselbe lückenlos zu sein scheint, und es gelang mir in der That, wenn auch nicht gerade die aufgestellte Konstitutionsformel direkt zu stützen, so doch zu zeigen, dass die durch Hydrierung aus dieser Ausgangsverbindung gewonnenen Säuren keinen hydrierten Benzolkern enthalten.

Dieses Ziel wollte ich zunächst durch den systematischen stufenweisen Abbau einerseits der synthetischen Hexahydro-p-toluylsäure, andererseits der Äthylcyklopentancarbonsäure und durch den Vergleich der in beiden Fällen erhaltenen Resultate erreichen. Ich beabsichtigte, in die Hexahydro-p-toluylsäure zwei Atome Brom einzuführen und hoffte aus einer so zu erhaltenden (α , δ) Dibromhexahydro-p-toluylsäure durch Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff zu einer Dihydro-p-toluylsäure zu gelangen. Dihydrosäuren aber sind allgemein leicht durch Oxydation in die entsprechenden Benzolderivate überführbar. Die Einführung von zwei Atomen Brom in die Hexahydrosäure schien zu gelingen; das erhaltene Produkt, welches nur zum Teil krystallisierte, bestand wahrscheinlich aus einem Gemenge von geometrisch isomeren gebromten Säuren. Wider Erwarten aber lieferte das gebromte Produkt beim Erhitzen mit Chinolin keine Dihydro-p-toluyl-

1) Ber. 26, 2244 f.

2) Ber. 23, 1363 und Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 203.

3) Die überraschende Entdeckung der Cistransisomerie in der Terpenreihe ist das beste Beispiel dafür, dass das Nichtbekanntsein von Isomeren keine Folgerung auf deren Nichtexistenz erlaubt.

4) Lieb. Ann. 278, 55.

säure, sondern die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure; die beiden Bromatome scheinen demnach unerwünschter Weise an benachbarte Kohlenstoffatome der Hexahydrosäure getreten und durch Behandlung mit Chinolin einfach eliminiert worden zu sein.

Da ich also auf den Weg eines stufenweisen Abbaues verzichten musste, bemühte ich mich, eine zuverlässige Methode für die Dehydrogenisation hydrierter Säuren zu finden, da noch kein Verfahren, das einigermaßen brauchbar und allgemein anwendbar wäre, existiert. Die Erfahrungen, welche ich bei meinen auf dieses Ziel gerichteten Versuchen sammelte und Anregungen zur Verwertung derselben, möchte ich im folgenden Kapitel ausführlicher besprechen. Hier genügt es, zu konstatieren, dass eine, wie es scheint, allgemein anwendbare und sichere Methode, aus hydrierten Benzolcarbonsäuren den addierten Wasserstoff abzuspalten, in dem Erhitzen mit der Brommenge, welche der Zahl addierter Wasserstoffatome entspricht, gefunden wurde.

Die Verwertung dieser Methode für den vorliegenden Fall ergab die folgenden Resultate:

Tetrahydro-p-toluylsäure gibt beim Erhitzen mit vier Atomen, Hexahydro-p-toluylsäure beim Erhitzen mit sechs Atomen Brom glatt p-Toluylsäure. Die aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure durch direkte Hydrierung gewonnene ungesättigte Säure $C_8H_{12}O_2$ verschmiert bei gleicher Behandlung mit vier Atomen Brom und die gesättigte Säure $C_8H_{14}O_2$ der nämlichen Reihe bei der Einwirkung von sechs Atomen Brom vollständig.

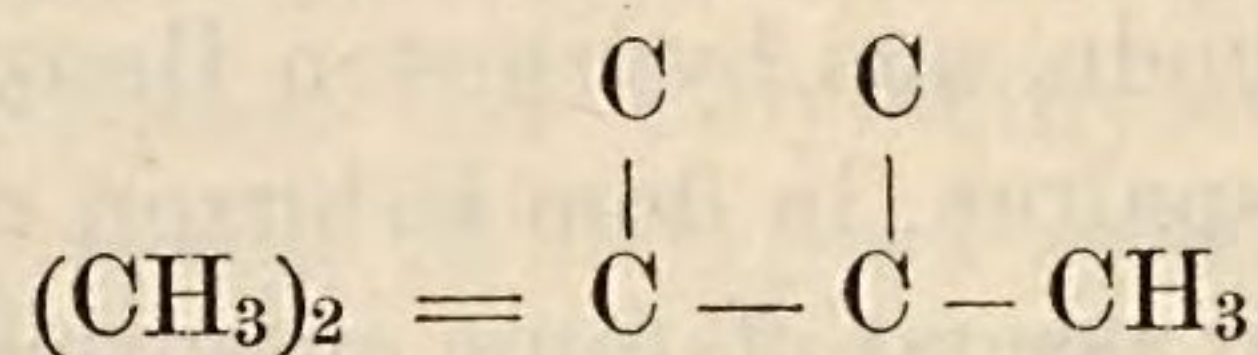
Dieses merkwürdig verschiedene Verhalten der isomeren Säuren der beiden Reihen erklärt sich natürlich ganz einfach dadurch, dass die Hexahydro-p-toluylsäure wirklich sechs addierte Wasserstoffatome, die Tetrahydro-p-toluylsäure vier addierte Wasserstoffatome enthält, während bei einer Äthylcyclopentan- bzw. Äthylcyclopentencarbonsäure nicht das Nämliche der Fall ist. (S. S. 66.)

In diesem Resultat war somit eine erwünschte deutliche Bestätigung für die im Vorausgehenden entwickelten neuen Anschauungen über die Konstitution der p-Methylen-dihydrobenzoësäure und ihrer Reduktionsprodukte gefunden.

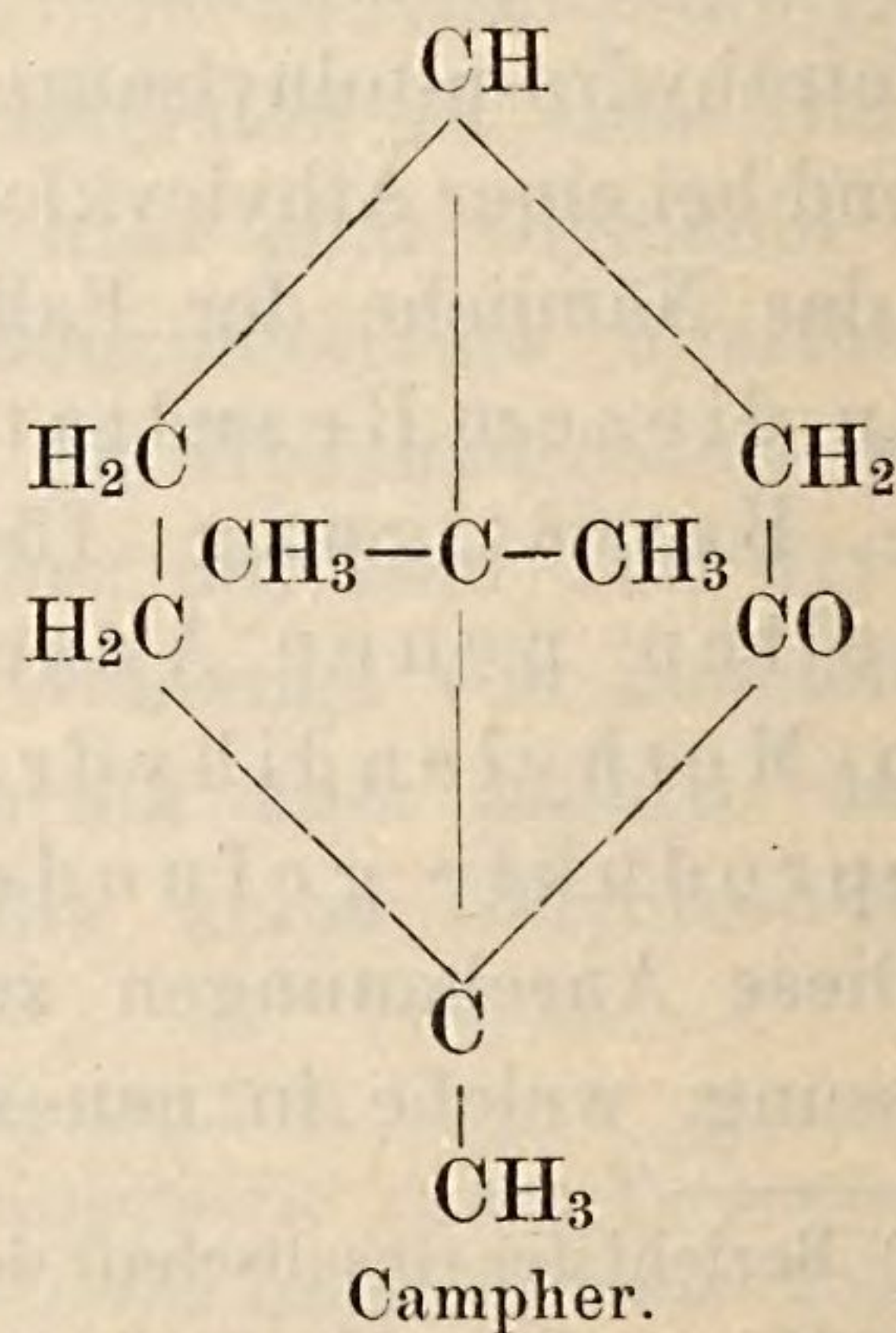
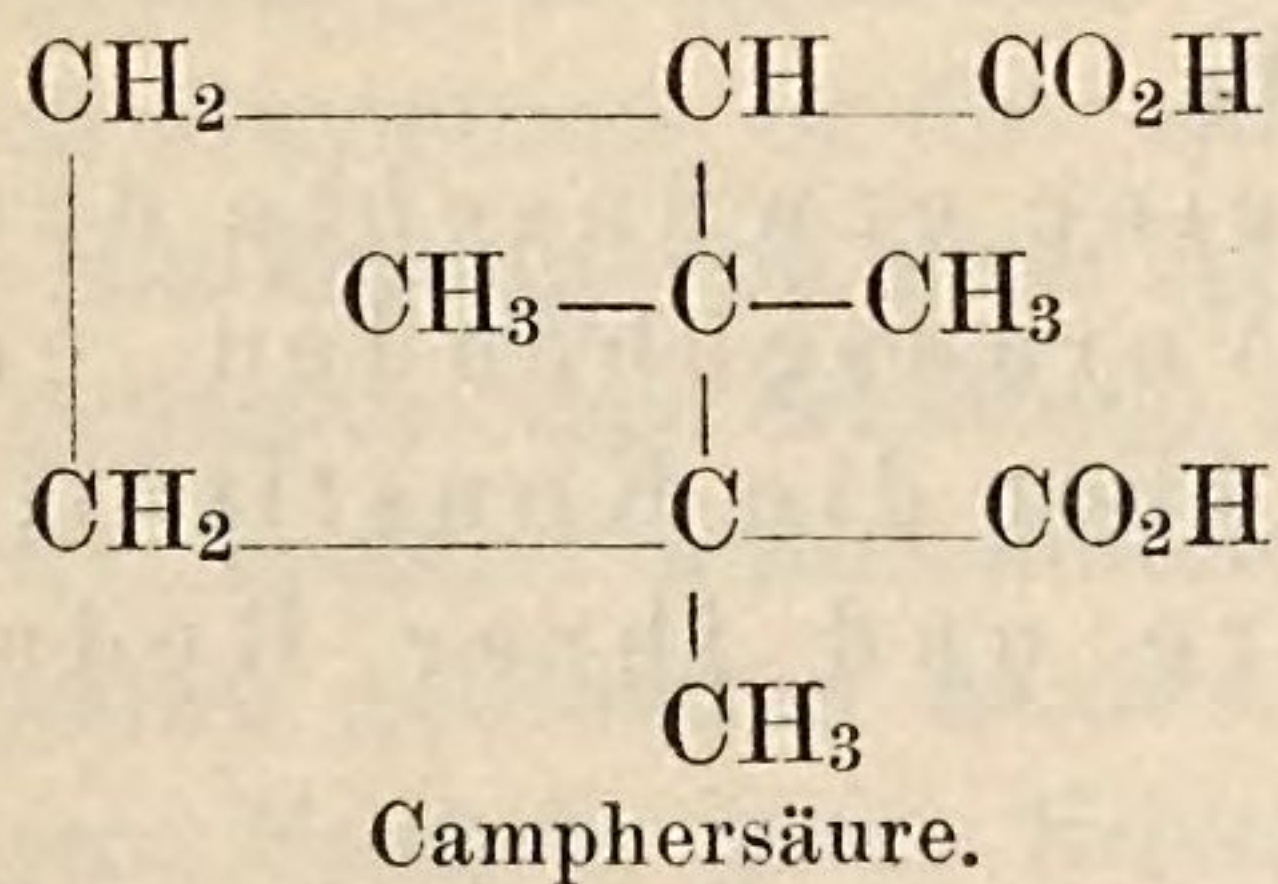
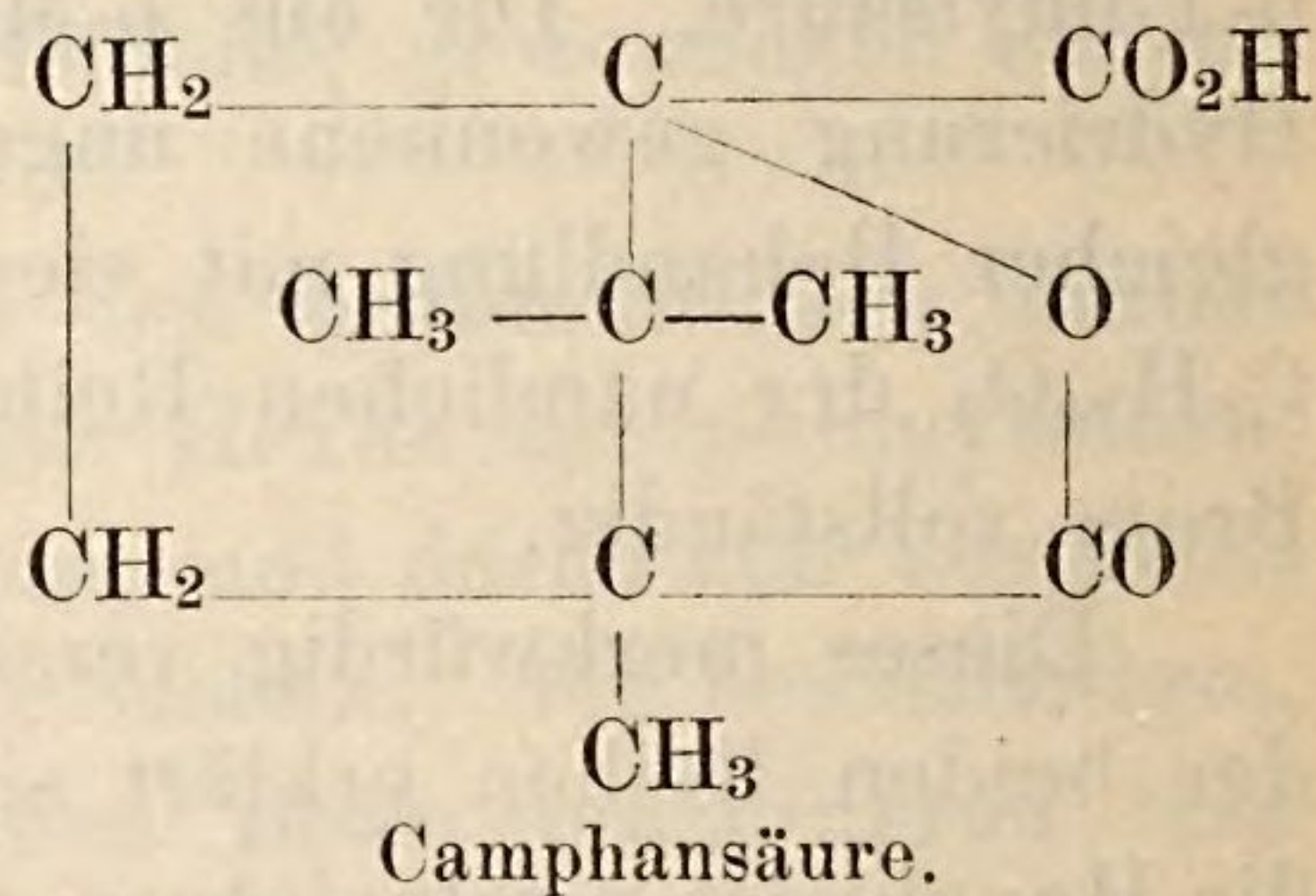
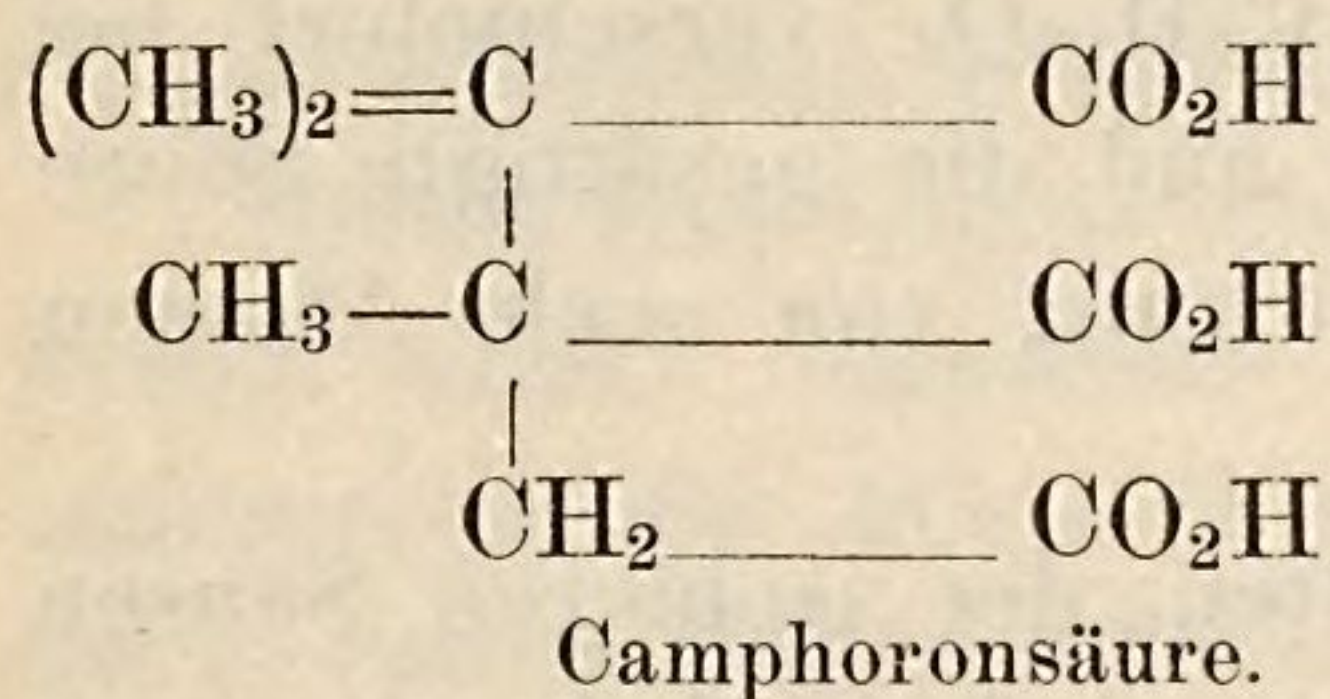
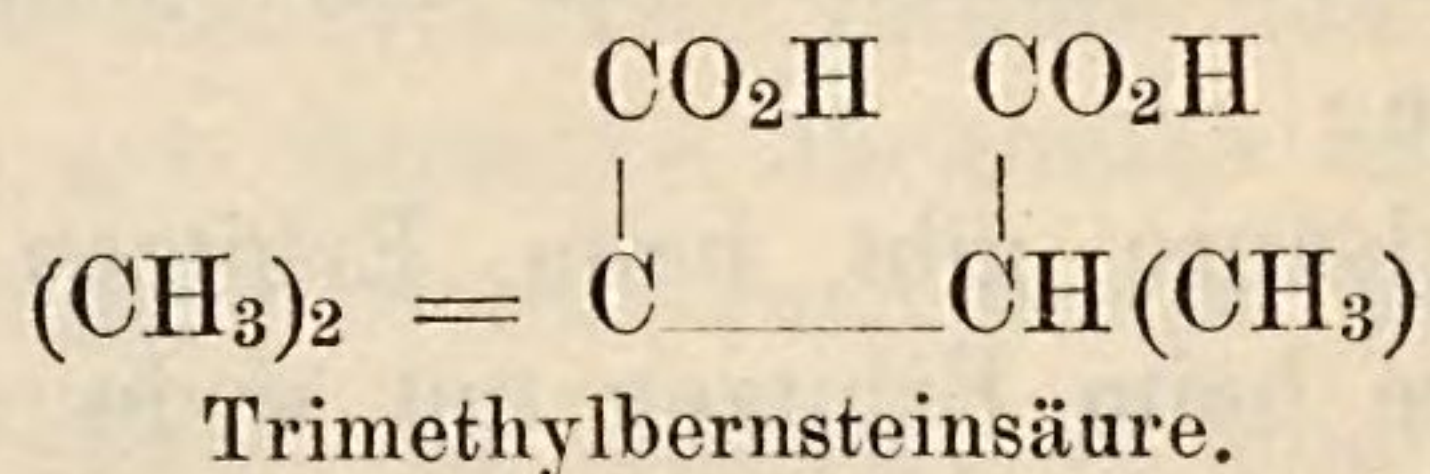
Diese Anschauungen zeigen eine interessante Beziehung zu der Auffassung, welche in neuester Zeit J. Bredt¹⁾ auf experimenteller

1) Bericht der Gesellschaft deutscher Naturforscher 1893 (cfr. Chemiker-Zeitung 1893, 1385). — Ber. 26, 3047. — Ferner A. Helle, E. Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure. Inaug.-Diss. Bonn 1893.

Grundlage für die Konstitution des Camphers und einiger seiner Derivate entwickelt hat. Bredt beobachtete, dass die Camphoronsäure ($C_9H_{14}O_6$), welche bekanntlich ein Hauptprodukt der Oxydation des Camphers darstellt und welche auch aus Camphersäure und Camphansäure durch weitere Oxydation erhalten wird, bei langsamer Destillation vollständig zerfällt in: Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure, Kohle und Wasser; die Entstehung ersterer Säure wurde gleichzeitig von W. Königs¹⁾ bei der Oxydation von Camphersäure mit schwefelsaurer Chromlösung konstatiert. Auf Grund seiner Beobachtung stellt Bredt neue Konstitutionsformeln für die Camphoronsäure, Camphan- und Camphersäure sowie für den Campher selbst auf, indem er annimmt, dass diese Verbindungen dieselbe Kohlenstoffgruppierung

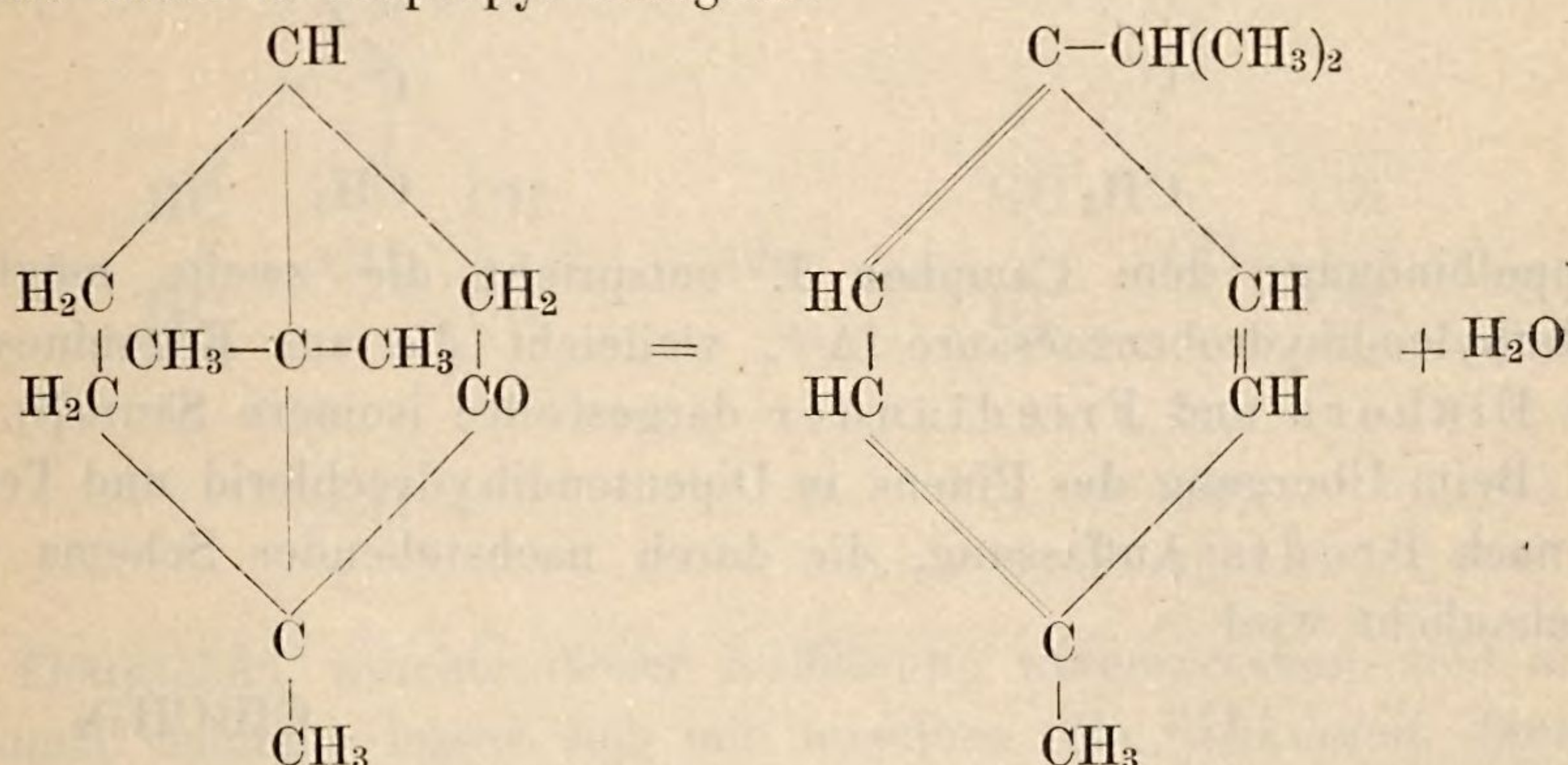


enthalten, wie sie die Trimethylbernsteinsäure zeigt.

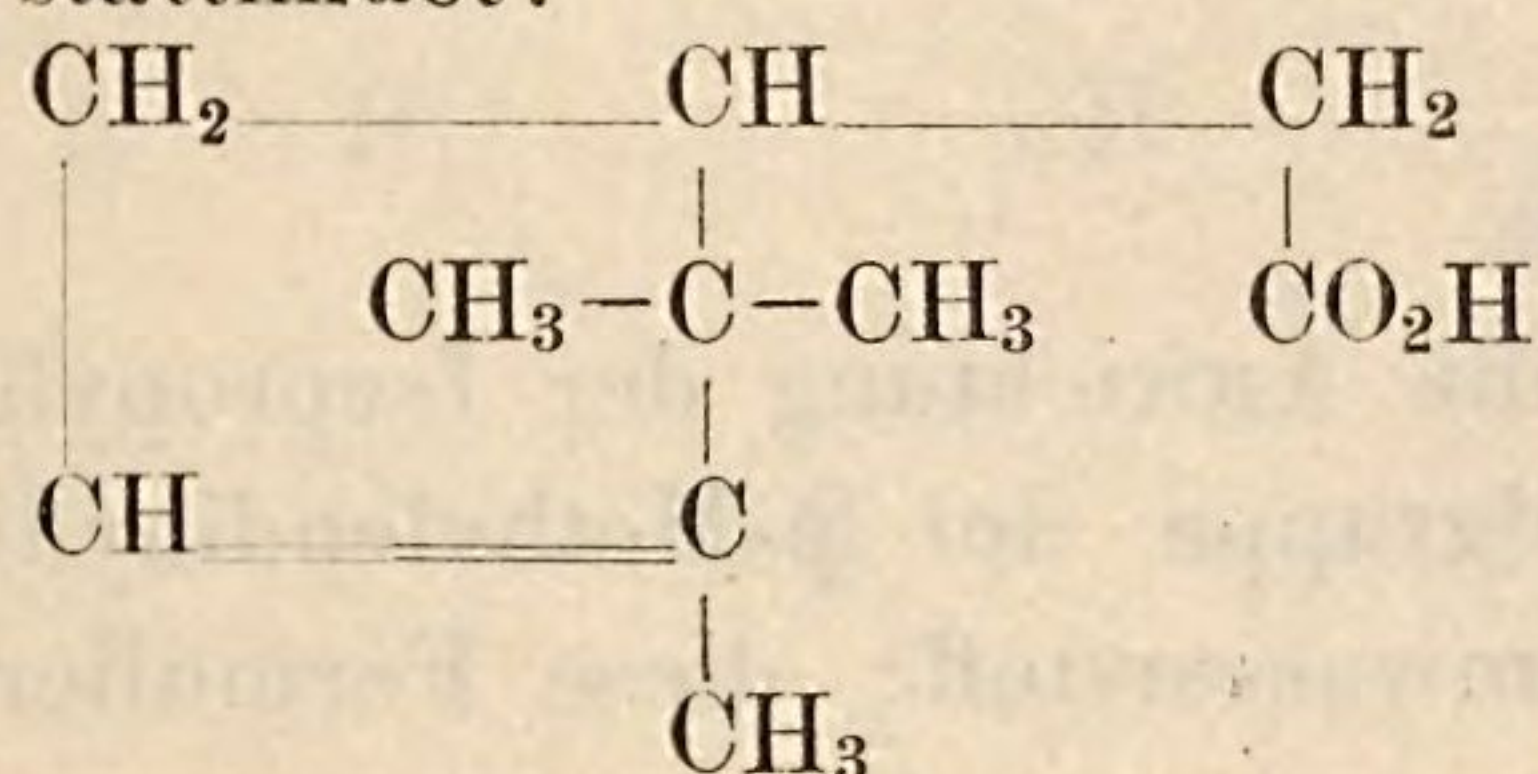


1) Ber. 26, 2337.

Die Konstitutionsformel der p-Methylen-dihydrobenzoesäure, zu deren Aufstellung die vorliegende Experimentaluntersuchung geführt hat, ist mithin vollkommen analog der von Bredt für den Campher aufgestellten: für beide Verbindungen wird die Kombination zweier Cyklopentanringe angenommen und ebenso wie die Methylendiohydrobenzoesäure zwei verschiedene Gruppen von Reaktionen, zwei verschiedenartige Spaltungen zeigt, verhält sich auch der Campher, welcher nach der Formulierung von Bredt einerseits Pentamethylderivate, andererseits Cymolderivate liefert. Der Übergang der p-Methylen-dihydrobenzoesäure in hydrierte p-Toluylsäure entspricht der Bildung von Cymol sowie von Carvacrol, wobei die Lösung des einen Pentamethylenringes und die Aufrichtung der Dimethylmethylengruppe stattfindet, welche dabei in Isopropyl übergeht:



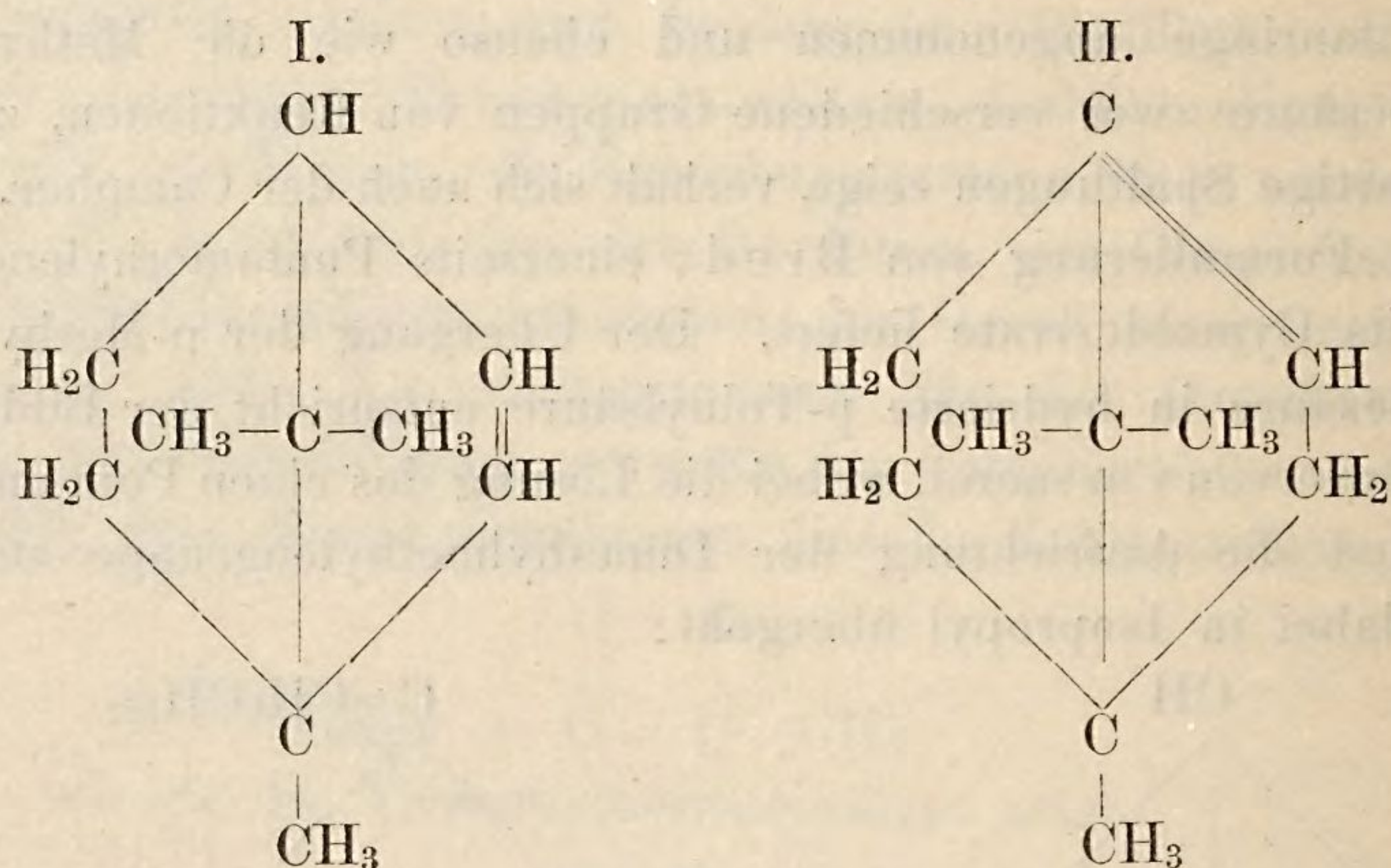
Ebenso wie bei der Hydrierung der p-Methylen-dihydrobenzoesäure der Sechsring gesprengt wird unter Bildung von Cyklopenten- bzw. Cyklopentanderivaten, findet bei der Oxydation des Camphers zur Camphersäure der Übergang in ein Pentamethylderivat statt, noch genauer aber entspricht ersterer Reaktion der Vorgang bei der Bildung von Campholensäure, da hier die Spaltung auch bei der vom quaternären Kohlenstoffatom der Peripherie ausgehenden Bindung, die der letzteren angehört, stattfindet:



Campholensäure.

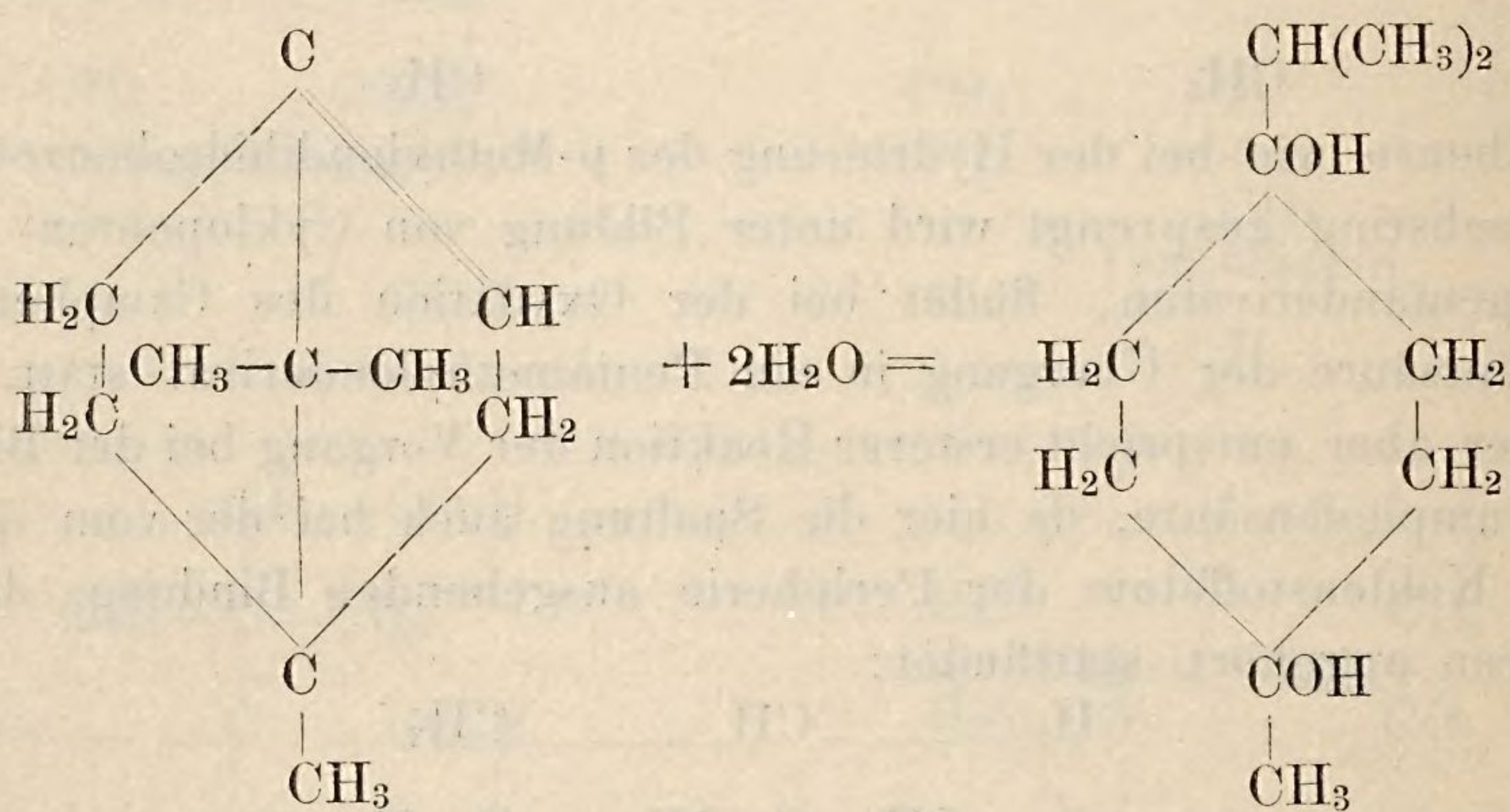
Nach Bredt sind nur zwei stellungsisomere Camphene möglich, gemäss umstehenden Formeln (II. wird dem Pinen zugeschrieben).

Die genauen Analoga derselben (indessen noch eine zweite Doppelbindung enthaltend) sind die beiden oben¹⁾ diskutierten Formeln der p-Methylen-dihydrobenzoesäure. Letztere entspricht daher dem Camphen II. (wahrscheinlich Pinen) bezüglich der Stellung der



Doppelbindung; dem Camphen I. entspricht die zweite mögliche p-Methylen-dihydrobenzoesäure [$\Delta^{2,5}$, vielleicht die aus Ecgoninestern von Einhorn und Friedländer dargestellte isomere Säure]²⁾.

Beim Übergang des Pinens in Dipentendihydrochlorid und Terpin ist nach Bredts Auffassung, die durch nachstehendes Schema veranschaulicht wird



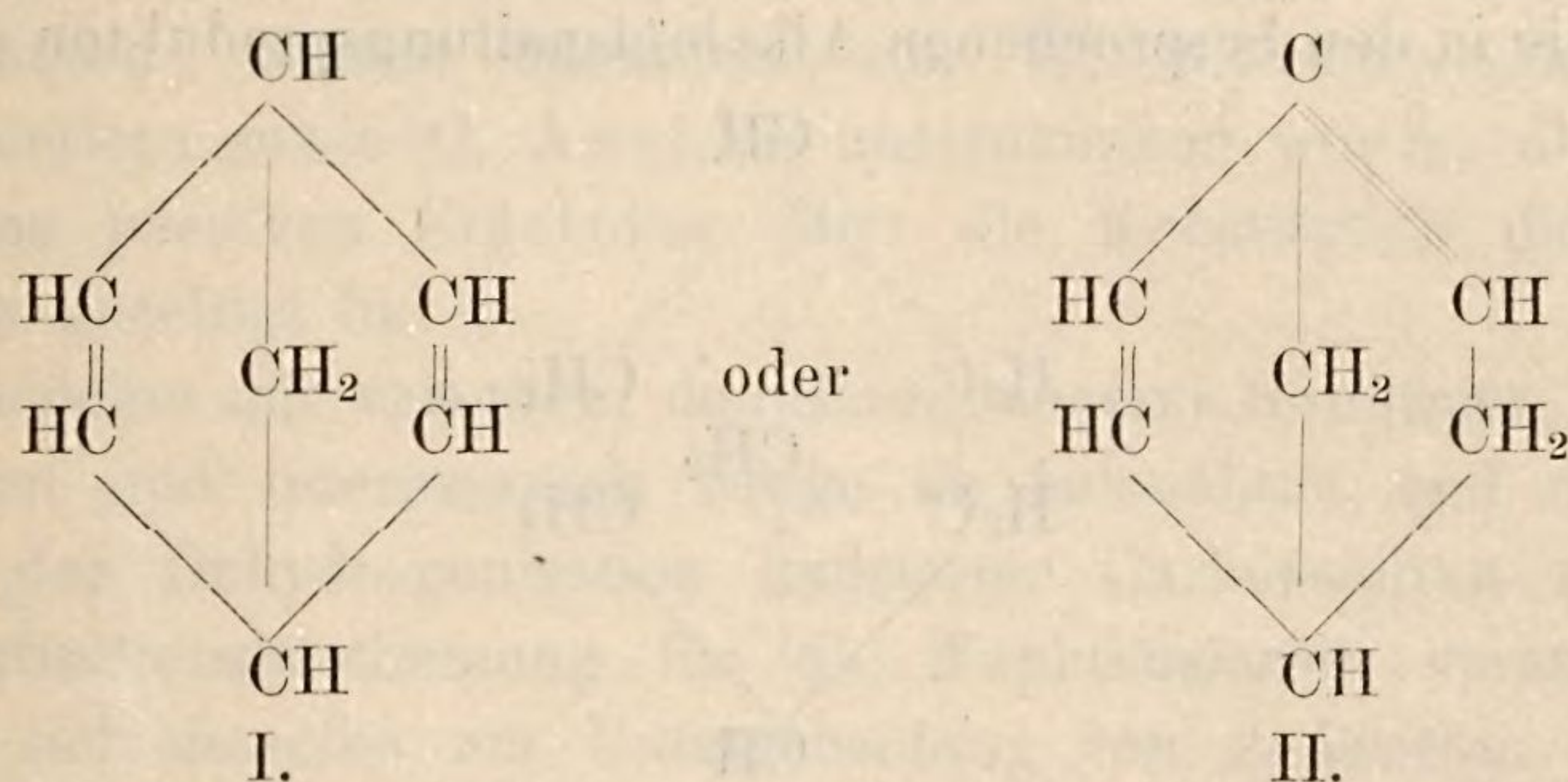
in ähnlicher Weise die Aufrichtung der Isopropylgruppe anzunehmen, wie die der Methylgruppe der p-Methylen-dihydrobenzoesäure beim Behandeln mit Bromwasserstoff; diese Formulierung führt übrigens

1) cfr. pag. 45.

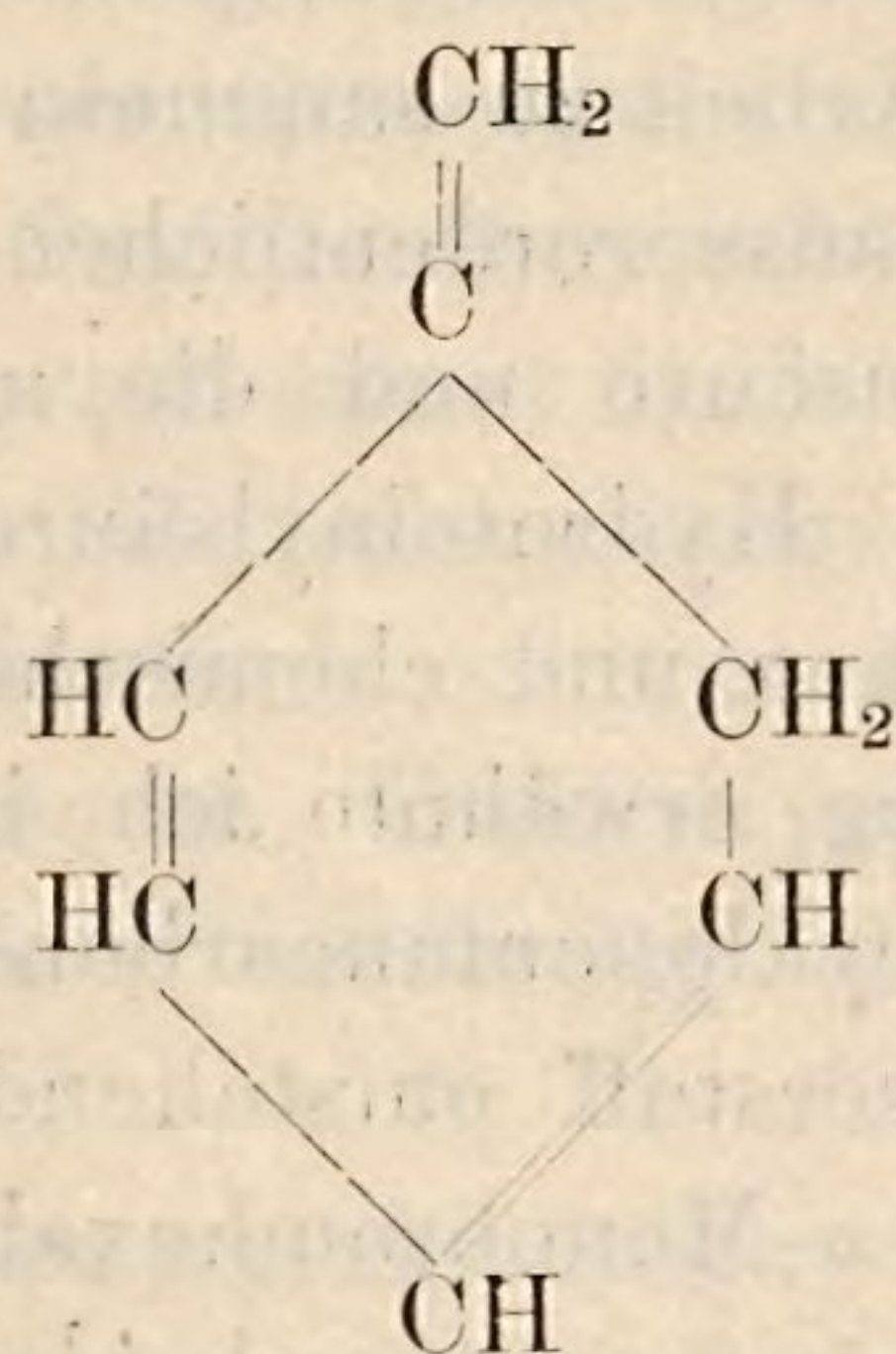
2) cfr. pag. 19 und 49.

zur nämlichen Formel des Terpins, zu welcher Wallach¹⁾ und von Bayer²⁾ auf verschiedenen Wegen übereinstimmend gelangten.

Die weitgehende Übereinstimmung, welche Anhydroecgonin und Tropidin in ihren Reaktionen — Einhorn³⁾ wies bekanntlich nach, dass Anhydroecgonin eine Tropidincarbonensäure ist — zeigen und besonders der analoge Verlauf der Spaltung, welche die quaternären Ammoniumbasen beider Verbindungen erleiden, müssen zu der Vermutung führen, dass die Endprodukte der Spaltung in beiden Fällen analoge Konstitution besitzen, dass die Methylen-dihydrobenzoesäure eine Tropilidencarbonensäure ist, dass umgekehrt dem Tropiliden die Konstitution einer entcarboxylierten p-Methylen-dihydrobenzoesäure zukommt, gemäss einer der beiden folgenden Formeln:



Thatsachen, welcher dieser Auffassung widersprechen, sind nicht bekannt; vielmehr lassen sich mit derselben alle Reaktionen deuten, welche Merling⁴⁾ als Beweise für die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel des Tropilidens betrachtete:



1) Ber. 24, 1542.

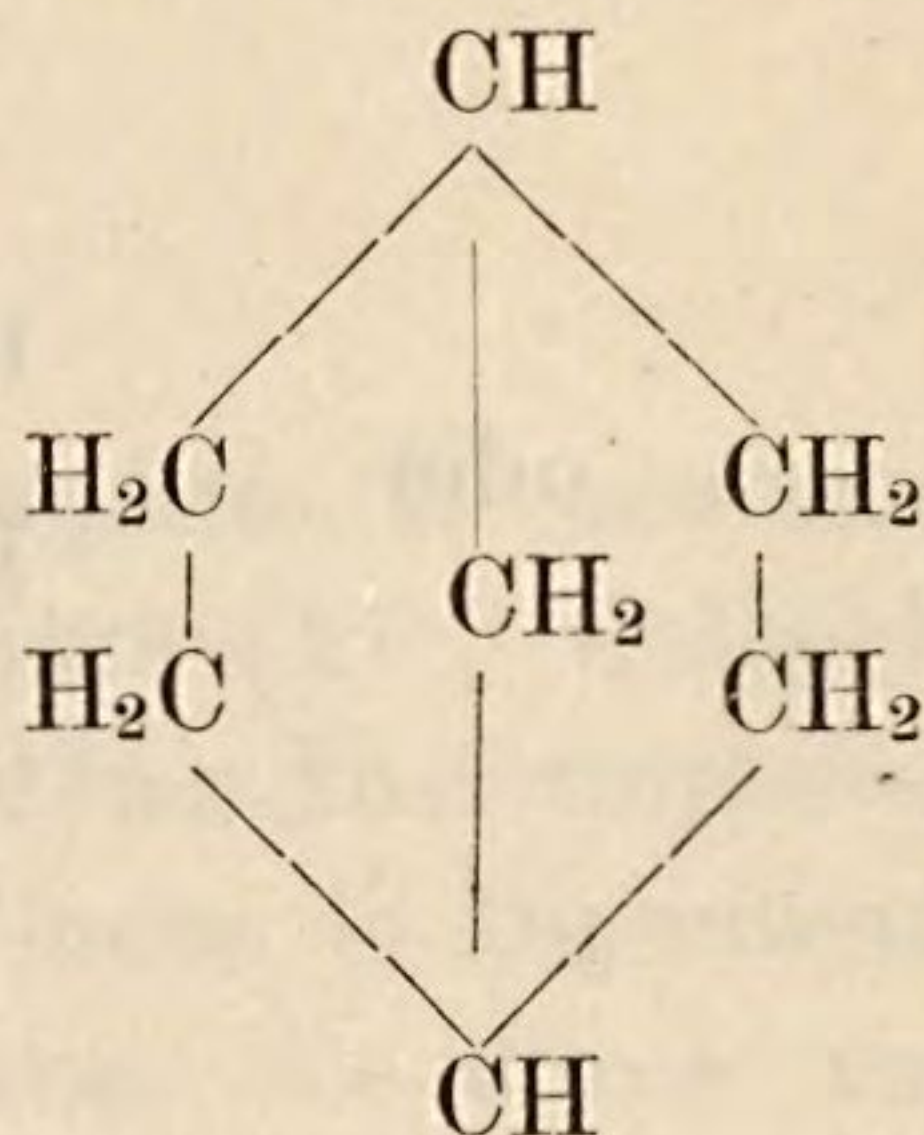
2) Ber. 26, 2564.

3) Ber. 23, 1338.

4) Ber. 24, 3115.

Merling fand nämlich, dass Tropiliden zwei Atome Brom addiert und dass beim Erhitzen von Dibromtropiliden Benzylbromid (in einer Ausbeute von nur zehn Prozent) erhalten wird; die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Permanganat in alkalischer Lösung lieferte keine fassbaren Produkte, durch Oxydation mit Chromsäure wurde Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet.

Es ist zu erwarten, dass das Studium der Additionsreaktionen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes über diese Frage Aufschluss geben wird. Da das Ringsystem im Tropiliden infolge des Fehlens eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms stabiler sein dürfte als in der p-Methylendihydrobenzoësäure, so wird man möglicherweise durch die Reduktion des Tropilidens zu der Grundsubstanz gelangen können, die in den besprochenen Alkaloïdspaltungsprodukten einerseits,



im Campher und in den Camphenen anderseits anzunehmen ist.

III. Über die Dehydrogenisation hydrierter Carbonsäuren und ihre Verwertung zur Konstitutionsbestimmung.

Zu den merkwürdigsten Erfahrungen, welche ich bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu sammeln Gelegenheit hatte, rechne ich die Beobachtung der ausserordentlichen Ähnlichkeit¹⁾, welche die 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäure und die ungesättigten Glieder ihrer Reihe mit den isomeren Hydrotoluylsäuren, besonders denen der Metareihe, im physikalischen und chemischen Charakter zeigen. Als Beispiel dieser Erscheinung erwähnte ich im vorangehenden Kapitel, dass die α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure und die daraus durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehende ungesättigte Säure sich nicht von einer der beiden α -Monobromhexahydro-m-toluylsäuren bzw. der Δ^1 Tetrahydro-m-toluylsäure unterscheiden liessen, so dass erst die Schmelzpunktsdifferenz der Amide beider Säuren $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ deren Ver-

1) Die Äthylcyklopentancarbonsäure ist ferner in jeder Hinsicht der von Aschan isolierten und genau beschriebenen, isomeren Heptanaphtencarbonsäure (Octonaphtensäure) sehr ähnlich; cfr. Ber. 24, 2710.

schiedenheit erwies. Von diesem Einzelfall abgesehen, sind die Salze und Derivate der verschiedenen Säuren sehr häufig einander zum Verwechseln ähnlich. Auch die mikroskopisch-krystallanalytische Untersuchung (nach Prof. Lehmanns Methode) versagt hier als Hilfsmittel zur Unterscheidung in vielen Fällen.

Die grosse Ähnlichkeit verschiedener Hydrocarbonsäuren wurde schon von mehreren Forschern, wie W. H. Perkin und O. Aschan, beobachtet, wenn sie auch vielleicht in einer Reihe noch nicht so weit verfolgt wurde, wie es hier geschehen ist.

Das Studium der isomeren Hydrosäuren verschiedener Gruppen musste den Vergleich herausfordern mit der Untersuchung der im kaukasischen Erdöl enthaltenen einbasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, der Naphtensäuren, welche besonders von W. Markownikoff und seinen Schülern sowie O. Aschan unternommen wurde, aber leider noch keine positiven Ergebnisse über die Konstitution dieser Verbindungen gezeitigt hat.¹⁾

Ich möchte mir erlauben, den Stand unserer Kenntnisse in dieser schwierigen und interessanten Frage zu beleuchten und eine neue Methode der Dehydrogenisation hydrierter Carbonsäuren als Mittel zur Konstitutionsbestimmung für die Naphtensäuren vorzuschlagen, nachdem sich dieselbe zur Unterscheidung von hydrierten p-Toluylsäuren und Äthylcyklopentancarbonsäuren als zweckdienlich erwiesen.

Markownikoff und Oglobin²⁾, später G. Krämer und W. Böttcher³⁾ und ferner Aschan⁴⁾ stellten fest, dass die in der kaukasischen Naphta und in einigen anderen Naphtasorten in (relativ) kleinen Quantitäten enthaltenen, gesättigten Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$ Carbonsäuren sind und zwar Gemenge vieler Säuren. Markownikoff nahm an, dass die Naphtensäuren die Carbonsäuren der Naphtene seien und Aschan sprach zuerst die von den russischen Forschern sowie von Krämer und Böttcher angedeutete Ansicht klar aus, die Naphtensäuren seien identisch mit den entsprechenden hexahydroaromatischen Monocarbonsäuren. Diese Hypothese versuchte Aschan zu beweisen 1. durch die Überführung einer Naphtensäure in den

1) Über die Literatur siehe pag. 22. Schon vor Markownikoff arbeiteten Hell und Medinger über die im wallachischen Erdöl enthaltenen Säuren (besonders über $C_{11}H_{20}O_2$). Ber. 7, 1216 und Ber. 10, 455.

2) Über die betr. Literatur siehe pag. 22.

3) Ber. 20, 595.

4) Ber. 25, 3667. Hier wird Zalozieckis Behauptung, die besprochenen Körper seien Lactoalkohole, widerlegt. Siehe ferner pag. 22.

zugehörigen Kohlenwasserstoff und Vergleichung desselben mit dem entsprechenden Naphten, 2. durch die synthetische Darstellung einer perhydrierten Benzolmonocarbonsäure und den Vergleich derselben mit der Naphtensäure gleicher Zusammensetzung.

Durch Reduktion der Oktonaphtensäure ($C_8H_{14}O_2$) mittels Jodwasserstoffsäure (nach Kraffts Methode) erhielt Aschan einen mit Markownikoffs Oktonaphten (C_8H_{16}) übereinstimmenden Kohlenwasserstoff, welcher durch Oxydation mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure lieferte, die sich mit geringer Ausbeute in Trinitrom-xylol überführen liess. Dieser Befund schien die oben angeführte Ansicht zu bestätigen. Gegen die letztere sprach aber die späterhin sicher konstatierte Verschiedenheit¹⁾, welche zwischen der synthetischen Hexahydrobenzoësäure und der Heptanaphtensäure besteht.²⁾ Hierdurch sah sich Aschan veranlasst, seine frühere Ansicht und theoretische Folgerungen seiner Untersuchungen zu widerrufen und anzunehmen: „dass die niedrigeren Naphtensäuren mit den hexahydroaromatischen Säuren nicht identisch sind und somit keine Hexamethylenderivate darstellen.“ Wahrscheinlich sind die natürlichen Naphtensäuren (deren Einheitlichkeit übrigens nicht einwandsfrei bewiesen ist) Derivate anderer Polymethylenkerne. So steht der Heptanaphtensäure am nächsten Perkin und Colmans synthetisierte Methylpentamethylencarbonsäure.³⁾

Ich möchte mir an dieser Stelle die Bemerkung erlauben, dass die von Markownikoff gepflogene Anwendung⁴⁾ eines und desselben Namens „Naphtensäuren“ für die Säuren des kaukasischen Erdöls und die davon bestimmt verschiedenen, durch Reduktion aromatischer Carbonsäuren gewonnenen Hydrosäuren (z. B. werden die beiden soeben erwähnten verschiedenen Säuren $C_7H_{12}O_2$ als „Heptanaphtensäure“ bezeichnet) leicht zu Unklarheit und Verwechslungen An-

1) Die von Aschan gründlich untersuchte Octonaphtensäure, welche als Hexahydro-m-toluylsäure angesprochen wurde, ist von der letzteren, durch Reduktion von m-Toluylsäure gewonnenen, verschieden, wie ich mich überzeugen konnte und wie aus Markownikoffs bevorstehender Publikation über hydrierte Toluylsäuren ersichtlich sein wird. Aschans Erwägung aber, die Hexahydro-m-toluylsäure müsse mit Bezugnahme auf die Eigenschaften der bekannten Homologen ein fester Körper sein, wurde durch den experimentellen Befund nicht bestätigt.

2) Solange die Konstitution der Heptanaphtensäure nicht sicher aufgeklärt ist, bleibt es ungerechtfertigt, ihre Verschiedenheit von der Hexahydrobenzoësäure als Stütze für Sachses Hypothese anzuführen, welche bekanntlich die Existenz von zwei isomeren Monosubstitutionsprodukten des Hexamethylens fordert.

3) Ber. 21, 741. Vergleiche auch Ber. 25, 3364.

4) cfr. z. B. Ber. 25, 3355 f.

lass geben kann. Es dürfte sich daher empfehlen, die Bezeichnung „Naph tensäuren“ auf die Carbonsäuren der Erdöle zu beschränken, die durch Reduktion gewonnenen Hydrosäuren entsprechend den Benzolcarbonsäuren, aus denen sie dargestellt werden, oder in Übereinstimmung mit den Vorschlägen des Genfer „Nomenclatur-Kongresses“ zu benennen.

Gelingt es nun, eine zuverlässige und allgemein anwendbare Methode zu finden, um den addierten Wasserstoff ungesättigter und gesättigter hydroaromatischer Säuren durch gelinde Oxydation, welche das Molekül im ganzen intakt lässt, abzuspalten, so ist damit ein Mittel gegeben, hydrierte Säuren mit einem Ring von sechs Kohlenstoffatomen zu unterscheiden von Säuren mit anderen Polymethylenringen, wenn auch hierdurch noch keine positiven Resultate für die Konstitution letzterer Körperklasse gewonnen werden.

Derartige Versuche, die Oxydation hydrierter Benzolcarbonsäuren mit Erhaltung des Ringes auszuführen, hat von Baeyer bei seinen Arbeiten mit der Hydromellithsäure und den hydrierten Phtalsäuren und Markownikoff mit der Hexahydrobenzoësäure ausgeführt; zu einer allgemeinen und sicheren Methode führten diese Versuche aber nicht. Zahlreichere Untersuchungen von Übergängen in aromatische Verbindungen wurden mit hydrierten Kohlenwasserstoffen ausgeführt, z. B. von Wreden, Konowaloff, Markownikoff und anderen Forschern; die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Erhitzen mit Schwefel, Bromieren bei Gegenwart von Aluminiumbromid¹⁾ sind derartige Oxydationsmethoden, deren beschränkter Wert (abgesehen von der meist schlechten Ausbeute) aus folgender Bemerkung Markownikoffs erhellt²⁾: „Diese Reaktionen zeigen nur den Zusammenhang der Naphtene mit den Benzolen, doch erlauben die von einander verschiedenen Resultate, welche durch die Behandlung von C_8H_{10} einerseits mit Brom, andererseits mit Schwefel erlangt werden, keine definitiven Schlüsse in bezug auf ihre Struktur zu ziehen. Nach der ersten Reaktion gehört Oktonaphten zu der Metareihe, nach der letzteren wäre es eine Paraverbindung.“

Die gleiche Gefahr der Wanderung von Alkylen, sowie der Änderung des Ringsystems ist bei der Behandlung von hydrierten Säuren mit energischen Oxydationsmitteln unvermeidlich, wenn letztere nicht

1) Heptamethylen wird nach Markownikoff durch Behandlung mit Brom und Aluminiumbromid in Pentabromtoluol übergeführt. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1893 [1] 547. Ber. 27. Ref. 47.

2) Journ. f. prakt. Chem. 45, 565.

sogar, wie es fast stets durch Kaliumpermanganat geschieht, das Molekül völlig zerstören.

Mit zahlreichen Übergängen von Kohlenstoffsechsringen in Fünfringe haben uns die Arbeiten von Nietzki über die Krokonsäure und Leukonsäure und Zinckes umfassende Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Phenole bekannt gemacht; umgekehrt dürfte z. B. in der von Wreden beobachteten Bildung des Tetrahydro-m-xylols und Hexahydro-m-xylols beim Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoff nach Bredt¹⁾ der Übergang eines Pentamethylenringes in den Sechsring anzunehmen sein und in gleicher Weise vielleicht bei der Bildung von Oktonaphten aus Oktonaphtensäure²⁾.

Als Oxydationsmittel hydroaromatischer Carbonsäuren, welche die Regenerierung des Benzolringes bewirken, führt von Baeyer an³⁾: „konzentrierte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und gefällter Braunstein, sowie eine alkalische Ferricyankaliumlösung und Addition von Brom nebst Abspaltung von Bromwasserstoff u. s. w.“

Die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ermöglichte den Abbau der Hexahydromellithsäure zur Benzoësäure⁴⁾; ähnliche Reaktionen führen von der Chinasäure zu Benzolderivaten. Die übrigen von v. Baeyer aufgeführten Oxydationsmittel liessen sich hauptsächlich bei Dihydrobenzoldicarbonsäuren verwenden, welche allgemein leicht den addierten Wasserstoff abgeben.

Bei der Abspaltung von Wasserstoff durch Oxydation mit Mangandioxyd tritt eine eigentümliche Erscheinung ein, welche namentlich bei den Dihydrophtalsäuren eingehend studiert wurde. Es zeigte sich nämlich, dass alle diejenigen Dihydrosäuren, welche addierten Wasserstoff an einem der carboxyltragenden Kohlenstoffatome oder an einem zu diesem in Parastellung stehenden ($\Delta^{3,5}$, $\Delta^{2,4}$, $\Delta^{2,6}$) enthalten, bei gelinder Oxydation ausser zwei Atomen Wasserstoff gleichzeitig ein Molekül Kohlensäure verlieren und glatt in Benzoësäure übergehen. Die einzige Dihydrophtalsäure, welche dieser Bedingung nicht genügt, liefert ebenso glatt Phtalsäure⁵⁾. (Die $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure.)

1) Ber. 26, 3053.

2) Ber. 25, 3665. Aschan betrachtete bei der Erwähnung dieser Analogie die Camphersäure noch als Tetramethylderivat.

3) Lieb. Ann. 269, 176.

4) Lieb. Ann. Suppl. VII, 9.

5) Diese Erscheinung wurde von v. Baeyer als Argument für die von Claus aufgestellte centriscche Benzolformel gedeutet, Lieb. Ann. 269, 176.

Auch durch ammoniakalische Silberlösung werden die beiden $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäuren zu Benzoësäure oxydiert.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung wirkt auf die Dihydrophthalsäuren ebenso ein wie Braunstein mit Schwefelsäure.

Die Dihydroterephthalsäuren werden in ähnlicher Weise durch gelinde Oxydationsmittel, der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephthalsäuremethyläther schon durch den Sauerstoff der Luft, in Terephthalsäure übergeführt.

Die Tetrahydroterephthalsäuren liessen sich durch Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Terephthalsäure oxydieren. Diese Reaktion ist indessen nicht allgemein anwendbar.

Ich fand, dass die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure und ebenso die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure bei gleicher Behandlung mit Ferricyankalium nicht angegriffen werden, während die Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure zerstört wird.

Durch Kochen mit Schwefelsäure und Braunstein werden dagegen die drei Säuren vollständig zerstört.

Markownikoff¹⁾, der es für sehr wichtig hielt, die Existenz des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in der Hexahydrobenzoësäure nachzuweisen, bediente sich dazu der Methode, welche Brühl zur Überführung von Menthol in Cymol mit Erfolg angewandt hatte. In vier Versuchen wurde je 1 g Hexahydrobenzoësäure mit einem Überschuss von entwässertem Kupfervitriol vierzig Stunden lang auf 290° erhitzt; nur ein Versuch gelang und in diesem liess sich nur eine zur Bestimmung des Schmelzpunkts ausreichende Menge Benzoësäure isolieren.

Bei meinen Versuchen, eine bessere Dehydrogenisationsmethode zu finden, ging ich von ungesättigten Säuren aus, da ich vermutete, leichter von diesen als von den perhydrierten Säuren zu Benzolverbindungen gelangen zu können. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass z. B. durch Erwärmen mit Salpetersäure und durch Erhitzen mit Jod²⁾ sich die Abspaltung des addierten Wasserstoffes bei der Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure zwar ausführen liess, aber nur mit einer geringen Ausbeute an Oxydationsprodukt, gelang es mir, im Erhitzen mit theoretischen Mengen Brom (im Einschlussrohr) eine wohlgeeignete Dehydrogenisationsmethode zu finden, durch deren Anwendung die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure und die Δ^1 Tetrahydroterephthalsäure sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff nahezu glatt in p-Toluylsäure bzw. Terephthalsäure überführen liessen.

1) Ber. 25, 3359.

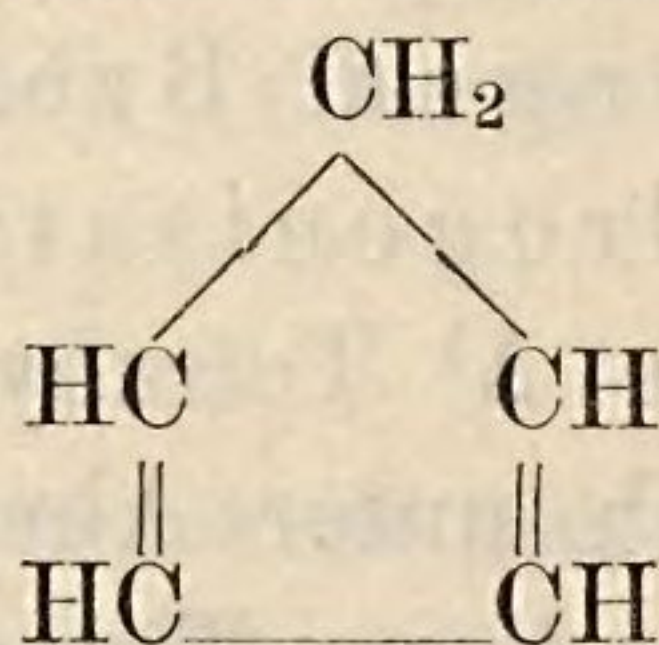
2) cfr. Experimenteller Teil IV.

Zu meiner Überraschung lieferte diese rasch und bequem auszuführende Methode ebenso befriedigende Resultate bei den perhydrierten Säuren, nämlich der krystallinischen Hexahydro-p-toluylsäure und der fumaroiden Hexahydroterephthalsäure. Die Tetrahydrosäuren werden mit der für vier, die Hexahydrosäuren mit der für sechs Atome berechneten Menge Brom zwei Stunden lang im Einschlussrohr auf 200° erhitzt und liefern die entsprechenden Benzolcarbonsäuren in fast quantitativer Ausbeute, teils völlig rein, teils leicht zu reinigen¹⁾.

Ich versuchte nun, diese Methode bei den durch direkte Hydrierung der p-Methylen-dihydrobenzoësäure erhaltenen Säuren anzuwenden, nämlich bei einer ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_2$ und der perhydrierten Säure $C_8H_{14}O_2$ der gleichen Reihe, und meine Hoffnung, durch ein negatives Resultat eine Bestätigung der vorausgehend entwickelten Ansichten über die Konstitution dieser Reduktionsprodukte zu erhalten, erfüllte sich durchaus. Im letzteren Falle waren die, auch unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstandenen, Reaktionsprodukte Schmierer, aus welchen eine charakteristische Verbindung zu isolieren nicht gelang.

In der That kann, wenn den zuletzt angewandten Säuren die Konstitution einer Äthylcyklopentan- bzw. Äthylcyklopentencarbonsäure zukommt, keine glatte, einheitliche Reaktion stattgefunden haben, weil diese Säuren nicht sechs bzw. vier addierte Wasserstoffatome, worauf die angewandte Brommenge berechnet war, enthalten.

Möglicherweise wird zu direkten und positiven Aufschlüssen über die Konstitution von Verbindungen der letzteren Art eine Erweiterung der neuen Dehydrogenisationsmethode führen, nämlich die Anwendung einer dem betreffenden Ringsystem entsprechenden Brommenge. Da kein aus fünf Methingruppen bestehender Ringkohlenwasserstoff denkbar ist, müssten vier Atome Brom zur Dehydrogenisation einer Pentamethylen-carbonsäure, zwei für die Oxydation einer entsprechenden Säure mit einer Doppelbindung angewandt werden. Indessen lässt sich das event. auf diese Weise zu erhaltende System



bezüglich seiner Stabilität dem Benzol nicht an die Seite stellen und der Erfolg eines solchen Verfahrens ist darum zweifelhaft.

1) cfr. Experimenteller Teil IV.

Handelt es sich aber um die Entscheidung der Frage, ob eine hydrierte Carbonsäure ein Ringsystem von sechs Kohlenstoffatomen enthält oder einen anderen Polymethylenring, so dürfte die Methode der Dehydrogenisation durch Abspaltung des addierten Wasserstoffes mit Hilfe von Brom sicheren Aufschluss geben.

Und mit dieser Einschränkung möchte ich mir erlauben, die Methode für die Untersuchung der in verschiedenen Erdölen enthaltenen Naphtensäuren und anderer in der Natur vorkommender Hydrosäuren zu empfehlen.

Experimenteller Teil.

I. Reduktionsprodukte der p-Methylen-dihydrobenzoesäure.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die p-Methylen-dihydrobenzoesäure wurde nach dem von Einhorn und T a h a r a ¹⁾ angegebenen Verfahren durch die Spaltung des Anhydroecgonin-äthylesterjodmethyllats mit Natronlauge dargestellt.

Da die Erzielung guter Ausbeuten von Einzelheiten im Operieren abhängt und genauere Angaben über die Darstellung des Anhydroecgoninesters noch nicht veröffentlicht sind, beschreibe ich im Folgenden das empfehlenswerteste der angewandten Verfahren ausführlich.

50 g salzsaures Anhydroecgonin werden mit ca. 700 g absolutem Alkohol und 125 g reiner Schwefelsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Um bei der darauffolgenden Extraktion des Esters nicht durch die grosse beim Neutralisieren gebildete Menge anorganischer Salze zur Anwendung von viel Wasser zur Lösung genötigt zu sein, versetzt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit der annähernd berechneten Menge (175 g) Kaliumcarbonat in grob gepulverter Form und lässt unter häufigem Umschütteln ein paar Tage lang stehen. Die Hauptmenge der über der Salzmasse stehenden klaren Flüssigkeit, welche schwach saure Reaktion zeigen soll, wird dann abgehoben, der Rest abgesaugt, der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser zu einer klaren Lösung aufgenommen und diese mit festem Kaliumcarbonat völlig gesättigt. Der Anhydroecgoninester, der sich hierbei als eigentümlich riechendes Öl abscheidet, wird durch vier- bis fünfmaliges Ausschütteln mit grossen Mengen Äther²⁾ extrahiert. Zur weiteren Verarbeitung ist es nicht nötig, den Ester

1) Ber. 26, 327 und 329.

2) Zuerst versuchte ich die Anwendung von Chloroform; dieselbe ist wegen der entstehenden lästigen Emulsionen nicht empfehlenswert und gibt auch schlechtere Ausbeuten.

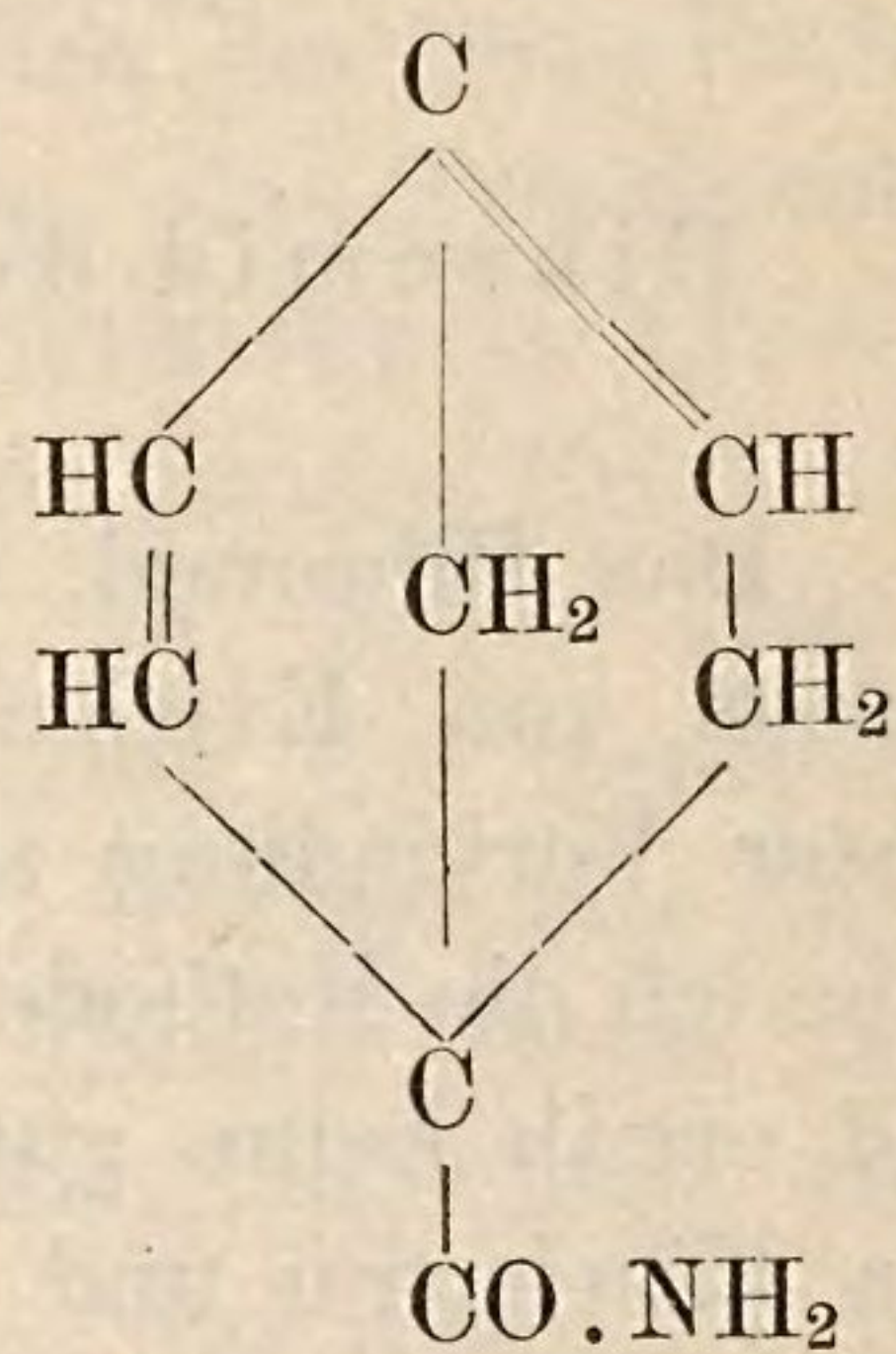
zu isolieren, man dampft den Äther bis auf ca. $\frac{1}{3}$ Liter ab und gibt zu der mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrockneten, ätherischen Lösung die für eine gute Ausbeute an Ester berechnete äquimolekulare Menge Jodmethyl (ca. 32 bis 34 g) gelöst in wasserfreiem Äther, unter Kühlung mit Wasser und Umschütteln. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem aus glänzenden, weissen Blättchen bestehenden Krystallkuchen, der durch Absaugen und Abpressen auf Thonplatten vom Äther getrennt wird. Zur Darstellung der Spaltungssäure ist das Jodmethyolat in diesem Zustand genügend rein. Das Jodmethyolat wird mit überschüssiger verdünnter Natronlauge $\frac{3}{4}$ Stunden lang unter Rückfluss gekocht, wobei Dimethylamin entweicht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Ligroin, das geringe Mengen harziger Nebenprodukte ungelöst lässt, dreimal ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man die p-Methylen-dihydrobenzoesäure als gelbes Öl, das rasch krystallinisch erstarrt und für die meisten Zwecke der Weiterverarbeitung genügend rein ist.

Die Ausbeute an Methylendihydrobenzoesäure betrug 20 g aus 50 g salzsaurem Anhydroecgonin, d. i. 60 Prozent der theoretischen Menge.

Amid der $\Delta^{2,4}$ p-Methylen-dihydrobenzoesäure.

Um ein charakteristisches Derivat der p-Methylen-dihydrobenzoesäure zu erhalten, das eine sichere Erkennung und Unterscheidung von ähnlichen Säuren ermöglicht, stellte ich das Amid derselben dar.

Zur Darstellung dieses wie aller im folgenden erwähnten Säureamide bediente ich mich der bequemen Methode von Krafft und Stauffer¹⁾, welche Aschan²⁾ und Einhorn³⁾ mit Erfolg bei den hydrierten Benzoensäuren angewandt hatten.



Zu der gepulverten Methylendihydrobenzoesäure wird unter Eiskühlung die molekulare Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen zugefügt, wobei man die Lösung der letzten Anteile durch Erwärmen mit der Hand bewirkt. Das Reaktionsprodukt, eine leicht

1) Ber. 15, 1728.

2) Lieb. Ann. 271, 241.

3) Ber. 26, 455.

bewegliche gelbliche Flüssigkeit, ist ein Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid; es wird in einen Überschuss von bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak allmählich und unter sorgfältiger Kühlung eingetragen. Hierbei findet eine heftige Reaktion statt und das Amid scheidet sich als feste Masse ab. Dieselbe wird abfiltriert und unter Anwendung von Tierkohle wiederholt (für die Analyse dreimal) aus Wasser umkrystallisiert. Aus der ammoniakalischen Mutterlauge lässt sich durch Konzentration noch eine geringe Menge des Amids gewinnen.

Das Amid der p-Methylen-dihydrobenzoesäure krystallisiert sehr schön in farblosen, stark glänzenden, zusammenhängenden feinen Blättchen und Nadeln, die, kurz vorher erweichend, bei 125,5° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol sehr leicht, in Äther ziemlich leicht löslich.

Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Amid durch Zersetzung dunkelbraun.

Die Analyse (Stickstoffbestimmung) der bei 100° getrockneten Substanz ergab ein auf die Formel C_8H_9NO stimmendes Resultat.

0,1378 g Substanz gaben 13,3 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm Druck.

Berechnet für C_8H_9NO :

N = 10,41 %

Gefunden:

10,67 %

Dibromid der p-Methylen-dihydrobenzoesäure:

$C_7H_7Br_2 \cdot COOH$.

Das Dibromid, dessen Konstitution nicht zu ermitteln war, wurde bereits von Einhorn und Tahara¹⁾ beschrieben. Da ich mich dieser Verbindung zur Gewinnung des Tetrabromids bedienen wollte, habe ich die Methode ihrer Darstellung verbessert. Dieselbe ist mühsam und ergab keine guten Ausbeuten. Arbeitet man nach der Vorschrift von Einhorn und Tahara (Eintragen des in Chloroform gelösten Broms in die Lösung der Säure in Petroleumäther) so lässt es sich auch bei Anwendung reinen und sorgfältig getrockneten Materials nicht vermeiden, dass das Reaktionsprodukt oft als eine harzige Masse erhalten wird, der sich nur mitunter eine geringe Menge krystallinischen Dibromids entziehen lässt; häufig ist dabei Abspaltung von Bromwasserstoff zu beobachten.

1) Ber. 26, 331.

Folgendes Verfahren scheint mir am geeignetsten zur Gewinnung des Dibromids zu sein: $\frac{1}{2}$ g (keine grössere Portion) Methylendihydrobenzoësäure wird in der zehnfachen Menge sorgfältig gereinigten und getrockneten Chloroforms gelöst und unter guter Kühlung und Umschütteln tropfenweise versetzt mit der Lösung der molekularen Menge Brom (rein und trocken) in Chloroform. Die Flüssigkeit wird dann entweder für sich oder mit viel Ligroïn versetzt, in einem Schälchen zu freiwilliger Verdunstung aufgestellt; dabei scheidet sich das Dibromid in kleinen, farblosen, kurzprismatischen und tafligen Krystallen aus, die sich vorteilhaft aus Äther umkrystallisieren lassen (Schmelzpunkt 135° unter Zersetzung). Dieses Additionsprodukt entfärbt, in Soda gelöst, Permanganat momentan.

Tetrabromid der $\Delta^{2,4}$ p-Methylendihydrobenzoësäure:
 $C_7H_7Br_4 \cdot COOH$.

Die Darstellung dieses neuen Additionsproduktes war noch mühevoller wie die des Dibromids. Die Entstehung desselben wurde zuerst beim Bromieren der p-Methylendihydrobenzoësäure mit der für nur zwei Atome berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff beobachtet, wobei ein beträchtlicher Teil der angewandten Säure unverändert blieb. Ein zweites Mal erhielt ich das Tetrabromid beim Bromieren in Chloroform bis zum dauernden Bestehen der roten Farbe. Wider Erwarten gelang es aber auf keine Weise, das Tetrabromid aus dem Dibromid darzustellen; die Lösung des letzteren in Chloroform absorbiert zwar Brom, doch entstehen dabei nur harzige Produkte.

Zur Darstellung dieses Körpers fügte ich, an einem kalten, trockenen Wintertage im Freien arbeitend, zur Lösung der Methylendihydrobenzoësäure in Schwefelkohlenstoff langsam, tropfenweise unter beständigem Umschütteln die Lösung von vier Atomen Brom (getrocknet) in Schwefelkohlenstoff. Anfangs ist die Entfärbung eine momentane, später bleibt die rote Farbe bestehen; das Kölbchen mit der Flüssigkeit liess ich dann zugestöpselt 15 Stunden lang in der Kälte stehen, bis die Bromfarbe verschwunden war und dunstete den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck ab. Es blieb ein schmieriges Produkt zurück, das beim Behandeln mit wenig absolutem Alkohol zum Teil in Lösung ging, zum Teil farblos und krystallinisch wurde. Die Lösung wird von der letzteren Portion abgegossen, bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und aus dem erhaltenen Rückstand durch gleiche Behandlung wieder eine krystallinische Fraktion

isoliert. (Die Ausbeute an krystallisiertem Bromid betrug 0,7 g aus 1 g Säure.)

Das Tetrabromid wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile von Eisessig und konzentrierter Ameisensäure; es scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in farblosen, kleinen Kryställchen von pyramidalem Habitus aus und schmilzt unter Bräunung und Gasentwicklung bei 174—175°. Das Tetrabromid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in warmem Eisessig und warmer Ameisensäure, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

Die Analyse — Brombestimmung nach Carius — bestätigte die Formel eines Tetrabromids $C_8H_8O_2Br_4$.

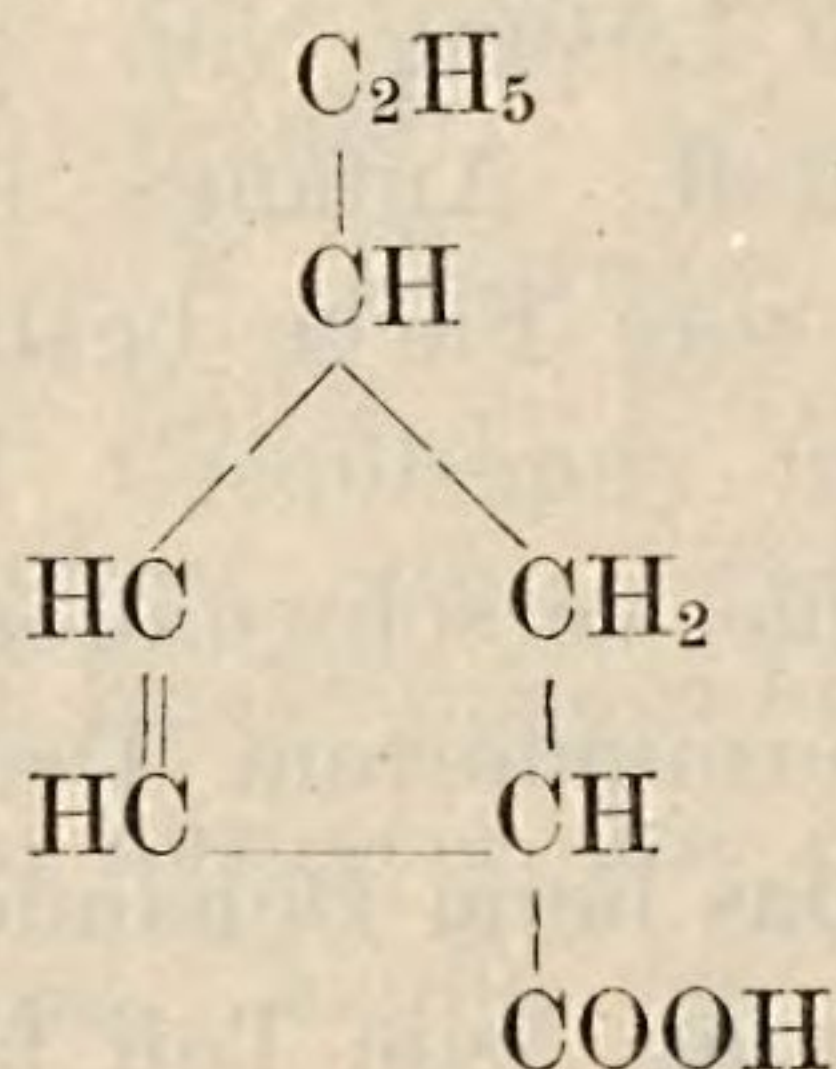
0,1346 g Substanz lieferten 0,2208 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 70,16 %	69,81 %.

In Chloroform gelöst, entfärbt das Bromid Bromlösung nicht; von Wichtigkeit ist aber, dass seine Lösung in Soda Permanganat momentan und in grosser Menge entfärbt, es ist also ungesättigt. Folglich muss das Ringsystem der p-Methylen-dihydrobenzoesäure, welche nur zwei Äthylenbindungen enthält, bei der Anlagerung von Brom wie bei den anderen Additionsreaktionen gesprengt worden sein. Da aber die Art der Spaltung nicht festzustellen war, bleibt die Constitution des Tetrabromids noch unbestimmt, wenn es auch wahrscheinlich ist, dass die Addition von Brom hier ebenso verläuft, die gleiche Systemveränderung bewirkt, wie die Anlagerung von zwei Molekülen Bromwasserstoff.

Säuren der 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäurereihe.

$\Gamma\Delta^2$ 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure.



Nach zahlreichen Vorversuchen bediente ich mich der folgenden bequemen Methode, um aus der p-Methylen-dihydrobenzoesäure ein einheitliches Hydrierungsprodukt in der Kälte darzustellen.

10 g Methylendihydrobenzoësäure werden mit 4 g Natriumcarbonat in ca. $\frac{3}{4}$ Liter Wasser gelöst und in die Lösung 200 g vierprozentiges Natriumamalgam in kleinen Stücken eingetragen; drei weitere Portionen von je 100 g Amalgam werden nach Umlauf je eines Tages hinzugefügt. Man lässt die Flüssigkeit in einem Rundkolben bei Zimmertemperatur über dem Amalgam stehen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu bemerken ist. Während der wärmeren Jahreszeit verläuft die Reaktion in fünf, im Winter in etwa acht Tagen (vom Zusatz der ersten Amalgamportion an), rascher bei Verarbeitung geringerer Mengen. Auf die Reinheit des Natriumamalgams wurde Sorgfalt verwendet entsprechend den Erfahrungen v. Baeyers¹⁾ und Aschans.²⁾ Das Amalgam wurde deshalb jedesmal aus gut gereinigtem Quecksilber in einem hessischen Thontiegel dargestellt und auf Thonteller ausgegossen.

Nach Beendigung der Reaktion wird die hydrierte Säure durch Ansäuern der vom Quecksilber abgehobenen alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, drei- bis viermaliges Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers in quantitativer Ausbeute isoliert. Das Rohprodukt ist ein gelbliches Öl, das noch etwas Wasser und Äther zurückhält und nicht zum Krystallisieren zu bringen ist; es zeigt den unangenehmen, äusserst anhaftenden Geruch höherer Fettsäuren. Die Einheitlichkeit der rohen Säure war durch Ueberführung einer grösseren Portion in das Amid, Beobachtung von dessen Schmelzpunkt bei oft wiederholtem Umkrystallisieren — er veränderte sich dabei nur um wenige Grade — und Untersuchung der Mutterlaugen des Amids, welche kein zweites enthielten, mit Sicherheit zu konstatieren.

Wenn weniger als die fünfzigfache Menge der p-Methylendihydrobenzoësäure an Natriumamalgam zur Reduktion angewandt wurde oder wenn dasselbe unrein war, so zeigte sich die hydrierte Säure verunreinigt durch p-Methylendihydrobenzoësäure; ebenso erwiesen sich alle Versuche, durch Anwendung geringerer Mengen des Reduktionsmittels zu einem Zwischenstadium der Hydrierung, nämlich einer Säure $C_8H_{10}O_2$ zu gelangen, als erfolglos; ich erhielt dabei stets schwer zu trennende Gemenge der Ausgangsverbindung mit der flüssigen Säure $C_8H_{12}O_2$.

1) Lieb. Ann. 269, 195.

2) Ber. 24, 1865.

Der bestimmte Nachweis dieser Thatsache wurde ebenfalls durch Überführung des rohen Reduktionsproduktes in das Amid ermöglicht und durch Darstellung des Bromwasserstoffadditionsproduktes. Nach der ersten Methode erhielt ich ein Amid, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 126° unscharf schmolz; durch siebenmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Alkohol bekam ich — indem der Schmelzpunkt des Produktes langsam stieg — das schwerer lösliche, bei 158° schmelzende Amid der Äthylcyclopentencarbonsäure rein, aber in geringer Ausbeute; dagegen konnte aus den Mutterlaugen das leichter lösliche Amid der p-Methylen-dihydrobenzoësäure isoliert werden, welches, unter Beseitigung der am schwersten löslichen Fraktion, für sich umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 125° zeigte. — Durch Behandeln eines Reduktionsproduktes der p-Methylen-dihydrobenzoësäure, das in der Absicht, eine Säure $C_8H_{10}O_2$ zu gewinnen, dargestellt worden war und dessen Gemengnatur bewiesen werden sollte, mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in der Kälte, erhielt ich ein Gemenge des gut krystallisierenden, bei 153° schmelzenden, gegen Permanganat unbeständigen Dihydrobromids der Ausgangsverbindung und des flüssigen, permanganatbeständigen Hydrobromids der Äthylcyclopentencarbonsäure. Ferner gelang es bei der Bromierung eines solchen Gemenges von Hydrosäure und Methylen-dihydrobenzoësäure, das bei 175° schmelzende, ungesättigte Tetrabromid der letzteren zu isolieren.

Wie im zweiten Abschnitt des theoretischen Teiles gezeigt wurde, war dieses anfangs unverständliche Verhalten der p-Methylen-dihydrobenzoësäure bei der Reduktion leicht erklärlich auf Grund der später entwickelten neuen Formulierung ihrer Constitution und ihrer Reaktionen.

In ziemlich reinem Zustand erhielt ich die $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ Säure auch bei mehreren Reduktionsversuchen der p-Methylen-dihydrobenzoësäure, welche unter Anwendung der hundertfachen Menge vierprozentigen Natriumamalgams bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wurden unter Abstumpfung des überschüssigen Alkalis; die Reaktion erforderte sechs Tage; am Morgen jeden Tages, vom zweiten an, wurde die erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt.

Zur Reinigung der rohen Äthylcyclopentencarbonsäure erwies sich die Destillation als geeignet, welche bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung verläuft. Zuerst geht etwas Äther und Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch auf 250° und der grösste Teil destilliert als farbloses Öl zwischen 250 — 253° (uncorr.), eine kleine

Portion von 253—257° und ein geringer, grüngelb gefärbter Nachlauf von 257° bis über 260°.

Der Geruch der reinen destillierten Säure ist von dem des Rohproduktes etwas verschieden; er erinnert ebenfalls an höhere Fettsäuren, ist aber auch stechend.

In eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gebracht, krystallisiert die reinste Fraktion der destillierten Δ^2 Äthylcyclopentencarbonsäure rasch und vollständig in farblosen, stark lichtbrechenden, feinen Nadeln und länglichen Blättchen. Auch die zweite Fraktion ist durch Versetzen mit einer geringen Menge der krystallisierten Portion rasch zur Krystallisation zu bringen. Sobald die starke Abkühlung aufhört, schmilzt die krystallisierte Säure sofort.

Zur Analyse wurde die reinste Fraktion mehrere Tage im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und dann mit Bleichromat und zwar möglichst langsam verbrannt. Ich begegnete bei der Analyse dieser und der ihr nahestehenden Säuren, sowie mancher ihrer Derivate (besonders der Methylester), den gleichen Schwierigkeiten, welche Krämer und Böttcher¹⁾ sowie Aschan²⁾ bei der Verbrennung von Naphtensäuren beobachtet haben.

Die Resultate der Analysen stimmten auf die empirische Formel $C_8H_{12}O_2$, welche der $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ Äthylcyclopentencarbonsäure zukommt.

I. 0,2338 g Substanz gaben 0,5847 g CO_2 und 0,1711 g H_2O .

II. 0,1649 " " 0,4127 " " 0,1235 "

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:

Gefunden:

C = 68,56 %

H = 8,59

I.

II.

68,22

68,25 %

8,13

8,32

Gibt man zu der Lösung der Säure in Soda Permanganat in der Kälte, so schlägt die Farbe momentan in kaffeebraun um und es scheiden sich Flocken von Manganoxydhydrat ab. Die Säure verbraucht eine sehr grosse Menge des Oxydationsmittels und wird dadurch vollkommen zerstört; das Gleiche findet beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure statt. Die Δ^2 Äthylcyclopentencarbonsäure ist auch gegen Ferricyankalium beim Kochen in alkalischer Lösung unbeständig und bedarf zur Oxydation einer relativ bedeutenden Quantität Ferricyankalium.

Die Lösung der Säure in Chloroform entfärbt Bromlösung rasch.

1) Ber. 20, 599.

2) Ber. 23, 870.

Die Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure bleibt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser unter Rückfluss — die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig — unverändert; dagegen erleidet sie als ungesättigte Säure mit Δ^2 Doppelbindung beim Behandeln mit ätzenden Alkalien Umlagerung in die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure (siehe diese!).

In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Entbindung von Kohlensäure auf.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, beim Eindunsten der Lösung krystallisiert es in langen, farblosen Nadeln aus.

Das Silbersalz bildet kleine, farblose, lichtempfindliche Kryställchen; es ist in Wasser sehr schwer, in Ammoniak leicht löslich.

Das Ammoniumsalz, welches leicht löslich ist, dissoziiert beim Kochen mit Wasser.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich.

Das charakteristische und gut krystallisierende Calciumsalz der Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure wird dargestellt durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit überschüssiger Chlorcalciumlösung; es scheidet sich hierbei sofort als dichter, weisser, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, so dass die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich, etwas leichter in warmem Wasser; es scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in langen weissen, radial angeordneten Nadeln aus.

Zum Zweck der Analyse wurde das Calciumsalz wiederholt umkrystallisiert, nach Befreiung von der Mutterlauge noch reichlich mit Wasser gewaschen und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von Feuchtigkeit befreit.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1570 g Substanz erlitten beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 0,0291 g.

Berechnet für 4 Mol. H_2O :	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O} = 18,46\%$	18,53%.

0,1279 g wasserfreies Salz lieferte 0,0227 g CaO .

Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$:	Gefunden:
$\text{Ca} = 12,58\%$	12,68%.

Die Analyse ergab somit für das Calciumsalz der $\Gamma^2\Delta^2$ 1,3-Äthylcyklopentencarbonsäure die Formel: $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Aus dem reinen Calciumsalz wurde die Säure durch Behandeln mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther wieder isoliert; sie war, wie die Überführung in das Amid bewies, unverändert.

Zur Darstellung des Kupfersalzes der Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure löst man die letztere in einem Überschuss von Ammoniakwasser auf und fügte ammoniakalische Kupferlösung zu. Beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks an der Luft scheidet das Kupfersalz sich allmählich als schöne tiefblaue Krystallisation aus, welche aus einem Aggregat dünner Täfelchen besteht. Das in Wasser unlösliche Salz lässt sich aus Ammoniaklösung umkrystallisieren, selten aber erhält man dadurch wohlausgebildete Krystalle, häufig trocknet die Lösung unter Bildung einer Haut ein. Beim Kochen mit Wasser dissoziiert das Salz rasch unter Abscheidung von Kupferoxyd. — Zum Zwecke der Analyse wurde es nicht umkrystallisiert, sondern die Krystallisation wurde sorgfältig von der Mutterlauge befreit, mit sehr viel Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde das lufttrockene Kupfersalz durch Erhitzen im Toluolbad entwässert (bei 105°).

0,2032 g Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0197 g.

Berechnet für 2 Mol. H_2O :	Gefunden:
---	-----------

$\text{H}_2\text{O} = 9,54\%$	9,70%.
-------------------------------	--------

0,1835 g wasserfreies Salz lieferten 0,0426 g CuO .

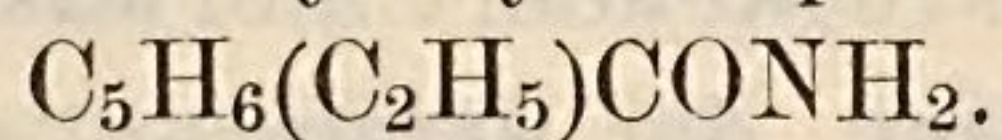
Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Cu}$:	Gefunden:
--	-----------

$\text{Cu} = 18,55\%$	18,53%.
-----------------------	---------

Die Analyse ergab somit die Formel: $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Im wasserfreien Zustand ist das Kupfersalz dunkelgrün; beim Liegen an der Luft wird das wasserhaltige Salz durch Verwitterung hellgrün.

Amid der $\Gamma^2\Delta^2$ 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure:



Das Amid der flüssigen Hydrosäure wird durch Behandeln derselben mit der molekularen Menge Fünffachchlorphosphor und Eintropfen des Gemisches von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid in konzentriertes wässriges Ammoniak dargestellt. Es scheidet sich als fester weisser Körper ab und wird gereinigt durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Amid in farblosen, fettglänzenden, dünnen Täfelchen und Blättchen aus, welche, vorher er-

weichend, bei 158° schmelzen¹⁾. Dieses Amid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser ziemlich schwer (beträchtlich schwerer wie das Amid der p-Methylen-dihydrobenzoësäure), in Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich. Es destilliert unzersetzt; erhitzt man das Amid im Reagierrohr oder zwischen zwei Uhrgläsern, so setzen sich an den kälteren Teilen des Gefäßes sehr schöne feine Nadelchen an. In sodahaltigem Wasser aufgelöst, entfärbt das Amid Permanganatlösung momentan.

Zur Analyse wurde das viermal umkrystallisierte, bei 100° getrocknete und über Schwefelsäure aufbewahrte Amid angewandt.

I. 0,1166 g Substanz gaben 0,2943 g CO_2 und 0,0950 g H_2O .

II. 0,0908 " " 0,2288 " " 0,0787 "

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$:

Gefunden:

I. II.

C = 69,02 %

68,83

68,72 %

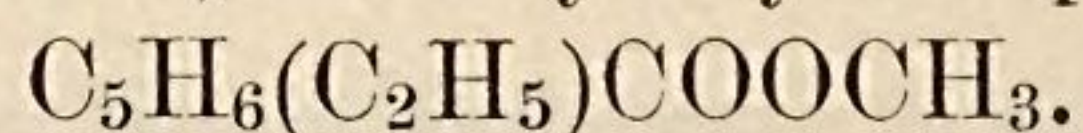
H = 9,37

9,05

9,58

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte dieses Amid nicht die zugehörige, sondern die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure. Zur Ausführung des Versuches wurde das Amid mit alkoholischem Kali unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entwich, darauf wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet und das Verseifungsprodukt durch Ansäuern und Ausäthern isoliert; dasselbe bestand in einem farblosen Öl, welches rasch krystallisierte und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 48° schmolz und ein bei 134° schmelzendes Amid lieferte (cfr. Δ^1 -Äthylcyklopentencarbonsäure).

Methylester der $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure:



Die Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure geht sehr leicht in Ester über, sowohl beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung wie beim Versetzen der letzteren mit reiner Schwefelsäure.

1) Das gleiche Amid erhielt ich aus der durch Reduktion der p-Methylen-dihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur unter Abstumpfen des Alkalis gewonnenen $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ Äthylcyklopentencarbonsäure, doch schmolz dasselbe konstant bei 160° (vorher erweichend); die Differenz im Schmelzpunkt kann von einer geringen, nicht zu beseitigenden Verunreinigung des letzteren Produktes durch das Amid der $\Gamma^{\beta}\Delta^2$ Säure, welches bei 185° schmilzt, herrühren; auch gaben die Amide vom Sm. P. 158 und 160° das gleiche Produkt der Verseifung. Zur Analyse I. ist bei 158° , zur Analyse II. bei 160° schmelzendes Amid angewandt.

Zur Darstellung des Methylesters bediente ich mich des von A s c h a n ¹⁾ bei den hydrierten Benzoësäuren angewandten Verfahrens. Zur Lösung der Hydrosäure (1 Vol.) in 2½ Vol. Methylalkohol werden 2 Vol. konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und an der Oberfläche sammelt sich sofort eine beträchtliche Schicht eines hellen Öles an, das sich durch seinen intensiven Geruch als Ester zu erkennen gibt. Zur Vollendung der Reaktion lässt man das Esterifizierungsgemisch einige Stunden stehen, trägt es in Eiswasser ein und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird zur Befreiung von etwa vorhandener unveränderter Säure mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser gewaschen, sodann getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der in so gut wie theoretischer Ausbeute erhaltene Ester zur Reinigung der Destillation unterworfen; bei gewöhnlichem Druck destilliert er unzersetzt, zeigt aber keinen genauen Siedepunkt; die Hauptmenge destilliert von 210—220° (uncorr.).

Der $\Gamma^z \Delta^2$ Äthylcyklopentencarbonsäureester ist eine farblose, leichtbewegliche, auch in starker Kältemischung nicht krystallisierende Flüssigkeit von äusserst intensivem, anhaftendem, angenehmem, eigen tümlichem Geruch, welcher an Benzoësäureäther, aber auch an die Ester höherer Fettsäuren erinnert. Es sei hier erwähnt, dass auch der Geruch des Δ^2 Tetrahydrobenzoësäuremethylesters nach A s c h a n ²⁾ zugleich an Benzoësäuremethylester und an Fettsäureester erinnert. Die Analyse des Äthylcyklopentencarbonsäureesters musste mit Bleichromat, äusserst langsam und vorsichtig ausgeführt werden.

Analyse: 0,1377 g Substanz gaben 0,3527 g CO₂ und 0,1094 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₄O₂:

C = 70,12 %

H = 9,11

Gefunden:

69,86 %

8,83

Bromaddition der $\Gamma^z \Delta^2$ 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure.

Wiederholte Versuche, zu einem reinen und krystallisierten Dibromid der ungesättigten Säure zu gelangen, erwiesen sich als erfolglos; immerhin war es der Mühe wert, zu konstatieren, dass durch Behandeln der partiell hydrierten Säure mit der für die Lösung einer Doppelbindung berechneten Menge Brom ein gesättigter Körper entstand. Beim Behandeln der flüssigen Säure in Chloroformlösung mit zwei Atomen Brom, wobei anfangs momentane, später langsame Entfärbung eintrat, wurde nämlich ein nicht krystallisierendes, harziges

1) Lieb. Ann. 271, 239.

2) l. c.

Öl erhalten, welches in der Kälte in verdünnter Sodalösung nur eine minimale Menge Permanganat entfärbte, also keine Doppelbindung mehr enthielt; hierdurch ist direkt die Existenz von einer Doppelbindung in der Hydrosäure $C_8H_{12}O_2$ bewiesen. — Ich versuchte auch die Bromierung der letzteren mit Hilfe des Säurechlorids, nach der Methode, deren sich von Baeyer häufig bei den ungesättigten Benzoldicarbonsäuren bediente. Das Säurechlorid (gemengt mit Phosphoroxychlorid) addiert Brom viel rascher als die freie Säure, doch spaltete das gebromte Säurechlorid beim Trocknen seiner ätherischen Lösung viel Bromwasserstoff ab und die darauffolgende Zersetzung mit Ameisensäure ermöglichte nicht die Isolierung eines reinen Produktes.

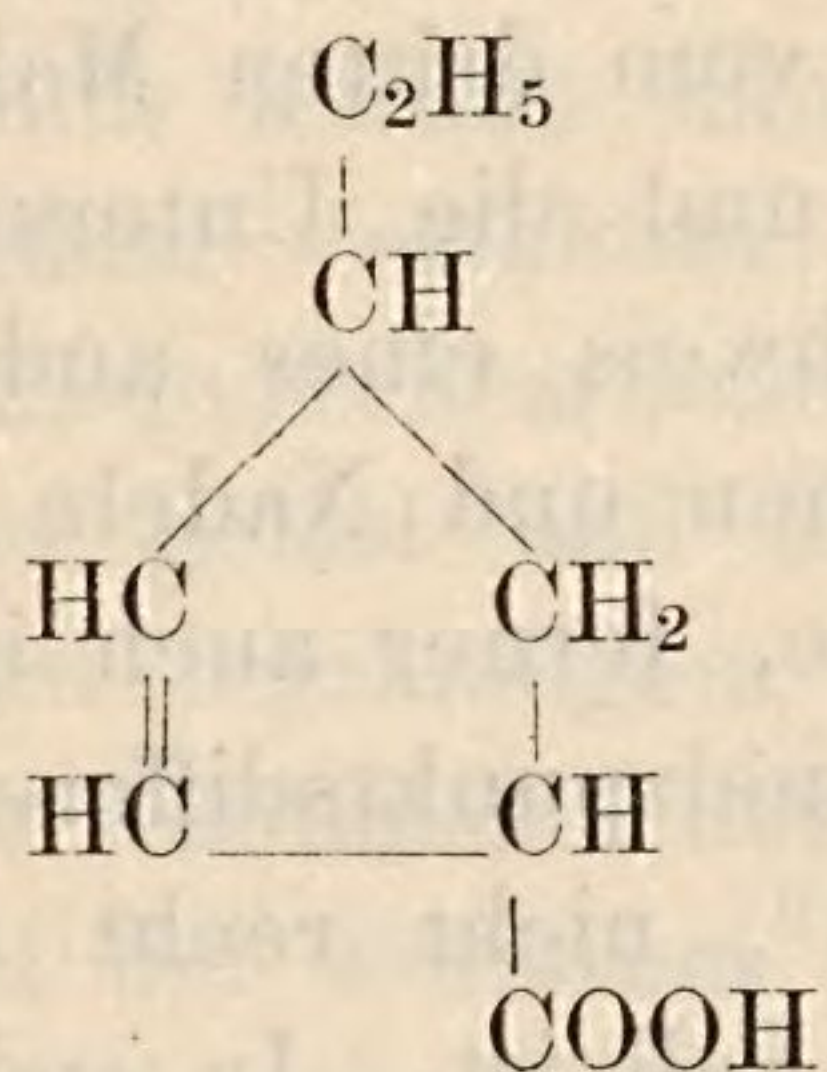
Hydrobromid der $\Gamma^2 \Delta^2 1,3$ Äthyleyklopentencarbonsäure.

Durch die Addition von Bromwasserstoff und darauffolgenden Ersatz des eingetretenen Bromatomes durch Wasserstoff liess sich ein Übergang von der ungesättigten Säure zur perhydrierten Verbindung der gleichen Reihe erzielen, wenn auch dieses Verfahren neben den im Folgenden anzuführenden Methoden für die Gewinnung nicht in Betracht kommt. Da das Hydrobromid nicht krystallisierte und seine Isolierung in analysenreinem Zustand grosse Schwierigkeiten, aber kein Interesse bot, wurde hierauf verzichtet.

1 g Äthyleyklopentencarbonsäure wurde mit 8 ccm einer in der Kälte gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig acht Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene schwere Öl nach häufigem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb das Hydrobromid als gelbliches Öl zurück, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Behufs Reinigung wurde es in verdünnter Sodalösung aufgenommen und mit Permanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe stehen blieb (nur wenig Permanganat wurde verbraucht); dann wurde die Lösung rasch filtriert, mit Bisulfit entfärbt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Hydrobromid als farbloses, nicht krystallisierendes Liquidum erhalten. Die Entbromung dieses Körpers war nicht leicht auszuführen; bei Anwendung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung in der Kälte (Eiskühlung) liess sich Abspaltung von Bromwasserstoff nicht vermeiden. Durch fünfstündiges Kochen der Lösung des Hydrobromids in Eisessig mit Zinkstaub gelang die Entbromung fast vollständig;

die Flüssigkeit wurde vom Zinkschwamm abgegossen in viel Wasser, die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedunstet. Es wurde ein farbloses, dickflüssiges, permanganatbeständiges und nahezu halogenfreies Öl erhalten, dessen Identifizierung mit der 1,3 Äthylcyclopentencarbonsäure mir durch Überführung in das Amid gelang, nachdem ich letztere Säure auf anderem Wege kennen gelernt hatte.

$\Gamma\beta \Delta^2$ 1,3 Äthylcyclopentencarbonsäure.

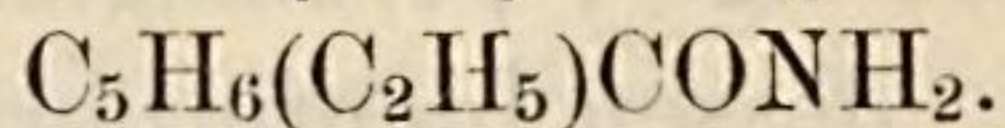


Die Isolierung in reinem Zustand gelang mir nur ein einziges Mal, wie ich annehmen muss, zufällig, denn bei zahlreichen Reduktionsversuchen, welche teils unter gleichen Bedingungen, soweit kontrollierbar, teils mit geringen Abänderungen ausgeführt wurden, erhielt ich an ihrer Stelle Gemenge, in denen die oben beschriebene flüssige Hydrosäure oder die Δ^1 Säure vorherrschte, je nachdem für die Abstumpfung des aus dem Natriumamalgam gebildeten Ätznatrons Sorge getragen wurde oder nicht.

Die Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure wurde bei Wasserbadtemperatur mit der hundertfachen Menge vierprozentigen Natriumalgams (zugegeben in zehn Portionen) ausgeführt und erforderte sechs Tage; gegen Ende der Operation wurde wiederholt verdünnte Schwefelsäure zugesetzt (jedesmal nach Erkalten der Flüssigkeit), um die Hauptmenge des ätzenden Alkalis abzustumpfen. Schliesslich wurde die Lösung angesäuert und ausgeäthert; nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Hydrosäure als nahezu farbloses Öl von intensivem Fettsäuregeruch erhalten. Sie war nicht zum Krystallisieren zu bringen und als freie Säure von der $\Gamma\alpha \Delta^2$ Säure nicht zu unterscheiden; ihre Lösung in Soda entfärbte Permanganat momentan, ihre Chloroformlösung absorbierte Brom. Die Verschiedenheit dieser Säure von der ihr sehr ähnlichen vorausgehend beschriebenen, sowie ihre Homogenität wurden mit Sicherheit durch die Überführung in

das charakteristische Amid erkannt; leider ist letzteres das einzige, genau untersuchte Derivat der Säure.

Amid der $\Gamma\beta\Delta^2$ 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure:



Die neue Hydrosäure wurde mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt und das Gemenge desselben mit Phosphoroxychlorid in konzentriertes wässriges Ammoniak eingetragen. Der ausgeschiedene feste, weisse Körper wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol vier Male umkrystallisiert; vom dritten Male an veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr und die Untersuchung der Mutterlaugen ermöglichte nicht den Nachweis eines anderen Amids. Im Habitus — glänzende dünne Blättchen und Nadeln — gleicht es dem Amid der isomeren flüssigen Säure, ferner auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Indessen ist die Schmelzpunktsdifferenz eine sehr beträchtliche (27°); es schmilzt bei 185° , nicht recht scharf, wie es bei allen Amiden dieser Gruppe der Fall ist. In sodahaltigem Wasser gelöst, entfärbt es Permanganat momentan.

Analyse: 0,1093 g Substanz gaben 0,2762 g CO_2 und 0,0930 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$:

Gefunden:

C = 69,02 %

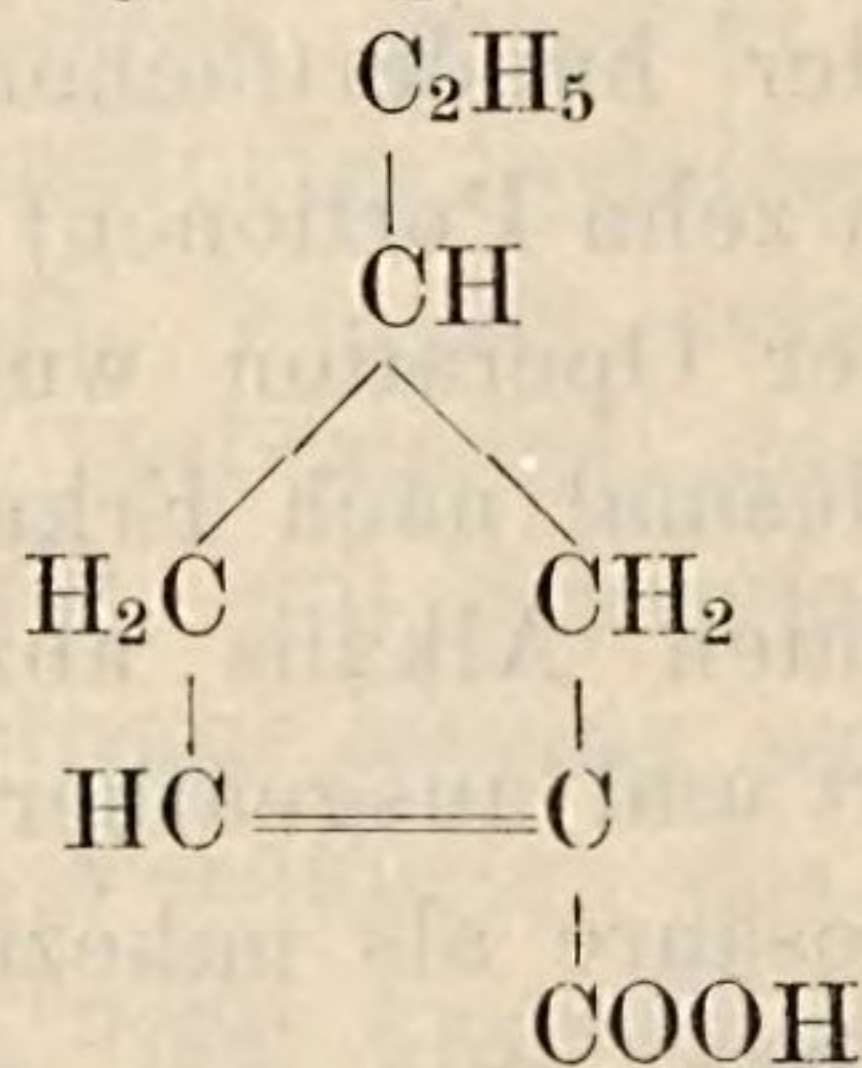
68,92 %

H = 9,37

9,45

Durch die Analyse wurde bestätigt, dass das Amid einer Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ entspricht.

Δ^1 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure.



Diese Säure wurde durch Reduktion der p-Methylen-dihydrobenzoesäure mit Natriumamalgam in der Wärme, beim Behandeln der Δ^2 -Säure mit kaustischen Alkalien sowie aus der Äthylcyklopentencarbonsäure (der perhydrierten Säure der gleichen Reihe) durch Einführung von einem Atom Brom und Abspaltung eines Moleküles Bromwasser-

stoff aus der hierbei entstandenen α -Monobromäthylcyklopentancarbon-säure mit Chinolin erhalten (cfr. pag. 98). Ihre Konstitution als Δ^1 Säure ist durch die verschiedenen Entstehungsarten unzweideutig bewiesen.

Zur Gewinnung eignet sich am besten die Umlagerung der Γ^{α} Δ^2 -Säure unter dem Einfluss von Kaliumhydroxyd in der Wärme. Während letztere Säure beim Kochen mit Wasser keine Veränderung erleidet, geht sie bei dreistündigem Kochen mit konzentrierter Natron-lauge (1NaOH:2H₂O) grossenteils in die Δ^1 Säure über, welche, da sie bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, durch Ausfrieren von der flüssigen Isomeren getrennt werden kann. Am reinsten erhält man die Δ^1 Säure nach folgendem Verfahren:

4 g flüssige Äthylcyklopentencarbonsäure werden mit 12 g Kaliumhydroxyd in 16 g Wasser gelöst und die Flüssigkeit im Silbertiegel über freier Flamme (unter beständigem Umrühren) eingekocht. Nach einiger Zeit beginnt das Kaliumsalz der Säure sich als schwammige Masse auszuschcheiden und bei weiterem Konzentrieren gibt das Ganze rasch einen körnig-krystallinen Brei. Man fährt noch kurze Zeit im vorsichtigen Erhitzen unter fortwährendem Rühren fort, bis die Masse ziemlich steif wird, achtet aber darauf, dass dieselbe sich nicht im mindesten bräune. Nach dem Erkalten des Tiegels gibt man nochmals etwa die gleiche Menge Wasser zu und wiederholt das Verfahren und darauf noch ein weiteres Mal in der gleichen Weise. Nach dem Erkalten wird endlich die Masse in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert; die ätherische Lösung wird eingedampft. Auf diese Weise erhält man die Δ^1 Säure frei von der Δ^2 Isomeren; sie krystallisiert in diesem Zustand sehr rasch in langstrahligen Aggregaten mit radialer Anordnung.¹⁾

Die Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure, bei welcher die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure direkt²⁾ erhalten wird, ist in folgender Weise zu leiten: Die Methylendihydrobenzoësäure wird in ziemlich konzentrierter Lösung (etwa 30 g Wasser mit der nötigen Menge Natriumcarbonat auf 1 g Säure) mit der 80- bis 100fachen Natrium-

1) Wird die Behandlung mit Ätzkali weniger oft und energisch ausgeführt, so ist das Reaktionsprodukt nicht rein von der flüssigen Äthylcyklopentencarbon-säure, letztere ist nur schwer und mit Verlust völlig zu beseitigen; eine kleine Beimengung derselben erniedrigt aber den Schmelzpunkt beträchtlich.

2) Natürlich entsteht die Δ^1 Säure auch hierbei nicht unmittelbar, sondern aus zuerst gebildeter Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure unter der Einwirkung des freien Natriumhydroxyds.

amalgammenge unter Erwärmen auf dem Wasserbad ohne Abstumpfen des freien Natriumhydroxyds behandelt; das Amalgam wird in 8 bzw. 10 Portionen eingetragen, jede, sobald die vorangehende aufgebraucht; die Reaktion beansprucht bei Verarbeitung von wenigen Gramm Ausgangssäure ca. drei Tage. Das Reduktionsprodukt, welches in der üblichen Weise isoliert wird, besteht grossenteils aus Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure, verunreinigt durch die flüssige Hydrosäure. Sie lässt sich von letzterer trennen durch wiederholtes scharfes Abpressen auf Thon in der Winterkälte und darauffolgendes mehrmaliges Umkrystallisieren.

Die Entstehung der krystallinischen Hydrosäure bei der Verseifung des $\Gamma^{\alpha}\Delta^2$ Äthylcyklopentencarbonsäureamids mit alkoholischem Kali wurde bereits (S. 78) erwähnt.

Die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt; die Hauptfraktion geht bei $254-260^{\circ}$ (uncorr.), eine etwas weniger reine, geringe Fraktion von $260-265^{\circ}$, ein paar Tropfen Nachlauf nach 265° über.

Die reine Fraktion ist ein farbloses Öl, das sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert in farblosen und geruchlosen, glänzenden Blättchen und Täfelchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ca. 15prozentigem Sprit vollkommen rein erhalten werden. Damit die Säure sich nicht als Öl ausscheidet, stellt man die heiss gesättigte Lösung in eine Kältemischung; dann scheiden sich rasch weisse Flocken aus, die aus feinen Krystallblättchen bestehen. Die Säure schmilzt unscharf zwischen $47-50^{\circ}$ ¹⁾. In Alkohol, Äther, Ligroin und den meisten anderen Lösungsmitteln ist dieselbe sehr leicht, in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser unlöslich.

Zum Zweck der Analyse wurde die reine, destillierte Säure nach wiederholtem Umkrystallisieren auf Thon abgepresst und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd mehrere Tage aufbewahrt. Die Analyse I. wurde mit einem aus p-Methyldihydrobenzoësäure durch direkte Reduktion unter den oben angeführten Bedingungen dargestellten Material, Analyse II. mit aus Δ^2 Säure durch Umlagerung mit Ätzkali gewonnenen Präparat ausgeführt. (Das Gleiche gilt für die unten folgenden Calciumsalzanalysen.)

I. 0,0798 g Substanz gaben 0,1999 g CO_2 und 0,0617 g H_2O

II. 0,1124 g Substanz gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0847 g H_2O

1) In der vorläufigen Mitteilung, Ber. 26, 2010, wurde der Sm. P. $45-47^{\circ}$ angegeben; der oben angeführte ist genauer.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:

Gefunden:

C = 68,56 %

I. II.
68,32 68,26 %

H = 8,59

8,59 8,37

Die Lösung der Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure in Soda entfärbt Kaliumpermanganat momentan; ihre Lösung in Chloroform entfärbt Bromlösung. Zum Unterschiede von der Δ^2 Säure und in Analogie mit der Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure ist die Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure gegen Ferricyankalium beim Kochen in alkalischer Lösung beständig.

Das Natriumsalz der Δ^1 Säure ist schwerer löslich als das der flüssigen Säure.

Das Calciumsalz wird durch Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit Chlorcalciumlösung dargestellt und scheidet sich hierbei als ein aus feinen Krystallnadeln bestehender, weisser Brei aus; unter dem Mikroskop zeigt sich diese Krystallisation zusammengesetzt aus langen verzweigten, zu Bündeln und kugligen Aggregaten zusammengehäuften, zum Teil ganz dünnen Nadeln.

Das Calciumsalz ist in Alkohol schwer, in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem nur wenig schwerer löslich. (Die Differenz der Löslichkeit in heissem und kaltem Wasser ist bei diesem Salz geringer wie bei dem auf Seite 76 beschriebenen, im übrigen sehr ähnlichen Calciumsalz der flüssigen isomeren Säure.)

Zur Analyse wurde das Salz dreimal aus Wasser umkrystallisiert; zur Gewinnung einer Ausscheidung musste die heiss gesättigte Lösung auf dem Wasserbad konzentriert werden; hierbei bildete sich eine aus wohlausgebildeten Krystallnadeln bestehende Rinde. Das Salz wurde mit Wasser gewaschen, auf Thon abgepresst und zwischen Fliesspapier getrocknet. Das Krystallwasser entwich bei 120° vollständig.

Analyse: Bestimmung des Krystallwassers.

I. 0,1887 g Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0350 g

II. 0,1652 g Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0299 g

Berechnet für 4 Mol. H_2O :

Gefunden:

 $H_2O = 18,46\%$ I. II.
18,55 18,10 %

Bestimmung des Calciumgehaltes.

I. 0,1537 g wasserfreies Salz lieferten 0,0270 g CaO

II. 0,1353 g wasserfreies Salz lieferten 0,0242 g CaO

Berechnet für $(C_8H_{11}O_2)_2Ca$:

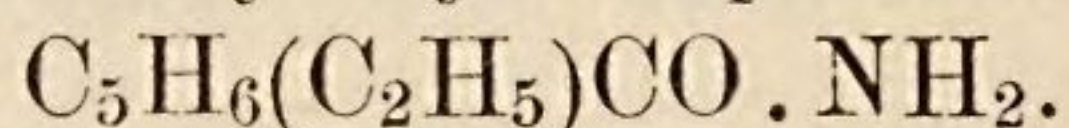
Gefunden:

Ca = 12,58 %

I.	II.
12,55	12,78 %

Die Analysen ergaben die Formel $(C_8H_{11}O_2)_2Ca \cdot 4H_2O$.

Das Kupfersalz scheidet sich, wenn man eine Lösung der Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure in Ammoniak mit ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, beim Verdunsten des Ammoniaks in dunkelblauen Krystallblättchen aus.

Amid der $\Delta^{1,3}$ Äthylcyklopentencarbonsäure:

Dieses Amid wird in der üblichen Weise mittels des Säurechlorides dargestellt, gleicht den früher beschriebenen Isomeren im Habitus und den Löslichkeitsverhältnissen und kann ebenfalls unzersetzt destilliert werden; die Krystallblättchen zeigen schwächeren Glanz wie bei den anderen Amiden. Die Differenz seines Schmelzpunkts, der bei $134-135^\circ$ liegt, von denen der beiden Δ^2 Säureamide ist bedeutend. Im Gegensatz zu jenen schmilzt dieses Amid beim Erhitzen mit Wasser.

Analyse: 0,0812 g Substanz gaben 0,2049 g CO_2 und 0,0675 g H_2O .Berechnet für $C_8H_{13}ON$:

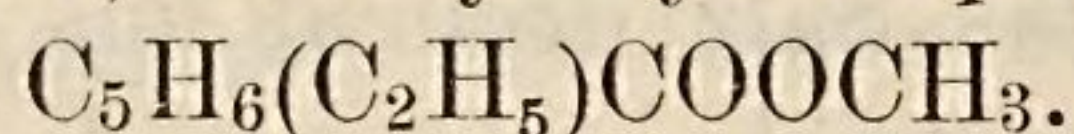
Gefunden:

C = 69,02 %

68,82 %

H = 9,37

9,24

Methylester der $\Delta^{1,3}$ Äthylcyklopentencarbonsäure:

Durch Versetzen der Lösung der krystallisierten Hydrosäure (1 Vol. der geschmolzenen Säure) in Methylalkohol ($2\frac{1}{2}$ Vol.) mit reiner Schwefelsäure (2 Vol.) wurde der Methylester der Δ^1 Säure dargestellt und in gleicher Weise isoliert wie derjenige der Δ^2 Säure; er destilliert fast vollständig bei $210-220^\circ$ (uncorr.) als farblose, leichtbewegliche, anhaftend riechende Flüssigkeit und gleicht im Geruch, wie in sämtlichen übrigen Eigenschaften dem (S. 79 beschriebenen) $\Gamma^2\Delta^2$ Äthylcyklopentencarbonsäureester vollkommen. Der mehrere Tage im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrte Methylester wurde zur Analyse möglichst vorsichtig mit Bleichromat verbrannt; die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1586 g Substanz gaben 0,4059 g CO_2 und 0,1288 g H_2O .Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:

Gefunden:

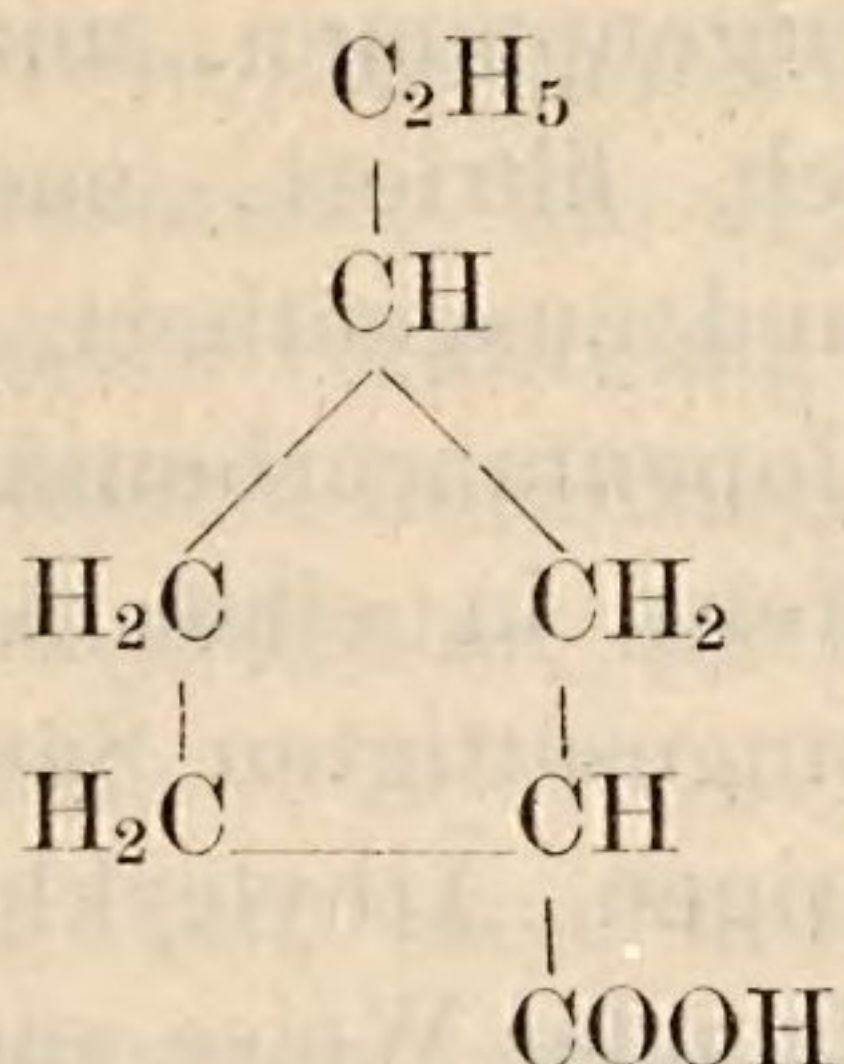
C = 70,12 %

69,80 %

H = 9,11

9,02

1,3 Äthylcyklopentencarbonsäure.
(Äthylpentamethylencarbonsäure.)



Die perhydrierte Äthylcyklopentencarbonsäure wurde aus den ungesättigten Säuren ihrer Reihe und auch direkt aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure mit Hilfe von vier verschiedenen Methoden erhalten, von welchen sich zur Darstellung nur die Reduktion der Ausgangsverbindung oder der Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure mit Natrium in alkoholischen Lösungen eignet.

Um den Übergang von den vorausgehend beschriebenen, partiell hydrierten Säuren zur perhydrierten zu erreichen, bediente ich mich zunächst der Reaktionen, mit deren Hilfe v. Baeyer die Entstehung der Hexahydrobenzoldicarbonsäuren zu zeigen pflegte, und reduzierte also die Äthylcyklopentencarbonsäuren mit Natriumamalgam, Jodwasserstoff, sowie Bromwasserstoff.

Eine geringe Menge (0,1 g) der reinen Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure wurde mit einer grossen Quantität Natriumamalgam (ca. 40 g) in verdünnter alkalischer Lösung mehrere Tage lang bei Wasserbadtemperatur behandelt¹⁾; die Isolierung der Hydrosäure ergab, dass sich unter dem Einfluss des Alkalis die Δ^2 Säure in die krystallinische Δ^1 Säure umgelagert hatte, dass aber keine gesättigte Säure entstanden war; durch Permanganat wurde nämlich das Reduktionsprodukt vollkommen zerstört. Bei Anwendung der Methode von Ossian Aschan²⁾ liess sich dagegen das gewünschte Ziel erreichen. Etwa 0,7 g Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure wurden in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und die Flüssigkeit vier Tage lang auf dem Wasserbad erwärmt unter Eintragen von 140 g Natriumamalgam in 10 Portionen und Einleiten eines beständigen schwachen Kohlensäurestromes. Darauf wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern

1) Unter ähnlichen Bedingungen konnte von Baeyer die Entstehung der Hexahydroterephthalsäure nachweisen, Lieb. Ann. 245, 169.

2) Ber. 24, 1864.

und Abdampfen des Äthers die Hydrosäure isoliert; zur Reinigung entstandener perhydrierter Säure wurde das Reduktionsprodukt in zehnprozentiger Sodalösung aufgenommen, mit Permanganat versetzt, bis die rote Farbe stehen blieb, filtriert, nach Zusatz von einigen Tropfen Bisulfit angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers wurde die Äthylcyklopentencarbonsäure als permanganatbeständiges farbloses Öl erhalten, in einer Ausbeute von annähernd 10 Prozent der angewandten ungesättigten Säure.

Die Reduktion der flüssigen Äthylcyklopentencarbonsäure mit Jodwasserstoff führte ich in folgender Weise aus: 1 g der ungesättigten Säure wurde mit 10 g wässriger Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,96 sechs Stunden lang im Einschlussrohr auf 200° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung blieb das Reaktionsprodukt als dunkelbraunes, schmieriges Öl zurück; es wurde zur Reinigung in Sodalösung aufgenommen und mit Permanganat behandelt, nach abermaliger Isolierung mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wurde ausgeäthert, die getrocknete ätherische Lösung eingedampft. Nun erhielt ich als farbloses, nicht krystallisierendes, nur noch durch spureweisen Halogengehalt verunreinigtes Öl die perhydrierte Säure, deren Identität mit der durch Reduktion mit Natrium gewonnenen Säure sich später durch Vergleichung der Amide feststellen liess; das Amid des durch Behandlung mit Jodwasserstoff erhaltenen Reduktionsproduktes schmolz über 190°.

Die Entstehung der perhydrierten Säure aus der Δ^2 Äthylcyklopentencarbonsäure durch Bromwasserstoffanlagerung und Entbromung des Hydrobromids mit Zinkstaub und Eisessig fand schon S. 80 f. Erwähnung.

Alle diese Entstehungsweisen eignen sich keineswegs zur Gewinnung der Äthylcyklopentencarbonsäure, wofür indessen ein sehr brauchbares, verhältnismässig bequemes und gute Ausbeuten lieferndes Verfahren in der Anwendung der Reduktionsmethode mit Natrium in alkoholischen Lösungen gefunden wurde. Am bequemsten ist es, in amylalkoholischer Lösung zu reduzieren, weil bei deren Anwendung infolge der hohen Temperatur das Natrium viel stärker wasserstoffanlagernd wirkt als in äthylalkoholischer Lösung und folglich eine wiederholte Bearbeitung der Säure mit Natrium unnötig ist; dabei kann man entweder die Äthylcyklopentencarbonsäuren oder auch direkt die p-Methylendihydrobenzoësäure verwenden und spart im letzteren

Fall die Behandlung mit Natriumamalgam, erzielt aber weniger befriedigende Ausbeuten. Während aber bei der Reduktion in amyloalkoholischer Lösung, wie Markownikoff¹⁾ bei der Hydrierung der Benzoësäure beobachtete, die Hydrosäure durch eine geringe Menge von Isovaleriansäure verunreinigt wird, die beim langen Kochen des Natriumamylalkoholats in Berührung mit Luft entsteht, erhält man bei Anwendung von Äthylalkohol die Hydrosäure ganz frei von derartigen Verunreinigungen.

Im Zusammenhang mit meinen Bemühungen, die Äthylcyclopentancarbonsäure in zwei geometrisch-isomeren Formen zu isolieren, wandte ich ausser der Δ^2 Äthylcyclopentancarbonsäure und der p-Methylendihydrobenzoësäure zur Perhydrierung in amyloalkoholischer wie in äthylalkoholischer Lösung auch die Δ^1 Äthylcyclopentancarbonsäure an, deren Carboxylgruppe nach den Anschauungen von Baeyers in der Ringebene liegt, nicht auf einer Seite derselben, wie bei den in mehreren geometrisch-isomeren Formen möglichen Hydrosäuren; in allen Fällen wurde aber die nämliche flüssige Äthylpentamethylen-carbonsäure erhalten.

Bei der Anwendung von Natrium und Äthylalkohol zur Gewinnung der perhydrierten Säure verfuhr ich in folgender Weise: 5 g Δ^2 Äthylcyclopentancarbonsäure werden in 250 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in einem grossen Rundkolben während der ganzen Operation zu lebhaftem Sieden erhitzt; der Rundkolben trägt einen gabelförmigen Aufsatz, dessen einer Arm mit einem langen Liebig'schen Kühler verbunden ist, während man durch den anderen Natrium einträgt und Alkohol zufließen lässt. 50 g von der Rinde befreites Natrium wird in dünne Scheiben geschnitten, in die siedende Flüssigkeit werden immer 2—3 Scheiben eingetragen, so oft die vorher zugegebenen aufgebraucht sind. Gegen Ende der Operation wird die anfangs sehr lebhafte Einwirkung und Auflösung des Natriums träger und es empfiehlt sich, durch Zugabe von ca. 100 g siedendem absolutem Alkohol in mehreren Portionen die Reaktion zu beleben. Nach Auflösung des Natriums, welche etwa drei Stunden beansprucht, wird die Lösung mit Wasser stark verdünnt und zur Vertreibung des Alkohols eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dreimal ausgeäthert. Das durch Eindunsten der ätherischen Lösung gewonnene ölige Reduktionsprodukt wird in der gleichen Weise noch zweimal mit je 25 g Natrium und 200 g Äthylalkohol behandelt

1) Ber. 25, 3358.

und dann ebenso wie nach der ersten Bearbeitung isoliert. Das Reaktionsprodukt, welches noch durch eine geringe Menge ungesättigter Säure verunreinigt ist, wird in zehnprozentiger Sodalösung aufgenommen und in der Kälte mit so viel Permanganat versetzt, dass die rote Farbe fünf Minuten lang ungeschwächt stehen bleibt. Hierauf wird die Lösung vom ausgeschiedenen Manganhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit Bisulfit entfärbt, mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende farblose, ölige, perhydrierte Säure ist von irgend welchen anderen Säuren vollkommen frei und enthält nur geringe Mengen von Wasser und Äther, die zurückgehalten werden, beigemengt. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck ist sie völlig rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt 4,5 bis 4,8 g, d. i. 90 bis 96 Prozent der theoretischen Menge.

Zur direkten Darstellung der Äthylcyklopentancarbonsäure aus p-Methyldihydrobenzoësäure empfiehlt sich folgende bequeme Methode: 10 g der Ausgangsverbindung werden in 400 g Amylalkohol¹⁾ gelöst; 50—60 g metallisches Natrium werden in kleinen Portionen in die kochende Flüssigkeit unter Verwendung des oben angegebenen Apparates eingetragen und gegen Ende der über drei Stunden dauernden Operation die Auflösung durch portionenweisen Zusatz von siedendem Amylalkohol (100 bis 200 g) befördert. Wenn alles Natrium in Lösung gegangen, wird die noch warme Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und durchgeschüttelt. Die Alkoholschicht wird abgehoben und noch dreimal mit viel Wasser (im ganzen ca. 2 Liter) extrahiert. Die wässrige Lösung wird zur Befreiung von gelöstem Amylalkohol öfters ausgeäthert, dann mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther dreimal extrahiert. Die nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene ölige, ungemein widerlich und anhaftend riechende Hydrosäure wird mit Permanganat in alkalischer Lösung von beigemengter partiell hydrierter Säure befreit; die zu diesem Zweck bereitete Lösung des Rohproduktes in zehnprozentiger Sodalösung wird zur Befreiung von geringen Mengen Amylalkohol sorgfältig ausgeäthert und von dem gelösten Äther befreit. Nach der Behandlung mit Permanganat wird die Hydrosäure wie oben isoliert und in einer Ausbeute von etwa 7 g erhalten.

Die Äthylcyklopentancarbonsäure siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Nach Entfernung des Wassers steigt das Thermometer rasch

1) Auch die p-Methyldihydrobenzoësäure lässt sich in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium in die Äthylpentamethylencarbonsäure überführen.

auf 245° und fast die ganze Menge der Säure destilliert als farbloses Öl zwischen $245-248^{\circ}$ (uncorr.); eine geringe Menge gelb gefärbten Nachlaufs¹⁾ ging noch bei $248-252^{\circ}$ über.

Zum Zweck der Analyse wurde die reine Fraktion über Phosphor-pentoxyd im Vakuumexsikkator aufbewahrt; die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt.

Analyse: 0,2111 g Substanz gaben 0,5240 g CO_2 und 0,1872 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 67,59 %

67,69 %

H = 9,88

9,85

Die Äthyleyklopentancarbonsäure ist ein farbloses, ziemlich consistentes und stark lichtbrechendes Öl; bei zehnstündigem Aufbewahren in einer Kältemischung von -20° krystallisierte dasselbe nicht, sondern nahm teigartige Konsistenz an. Die Säure, welche einen an höhere Fettsäuren erinnernden, nach der Destillation weniger unangenehmen Geruch zeigt, verflüchtigt sich schon weit unter dem Siedepunkt (z. B. schon stark im Toluolbad) und die Dämpfe besitzen scharfen, stechenden, zum Husten reizenden Geruch; die Säure verflüchtigt sich auch leicht mit Wasserdampf.

Die Lösung der Äthyleyklopentancarbonsäure in Soda wird durch eine Spur von Permanganat rot gefärbt (in der Kälte); erst nach sehr langem Stehen oder rascher beim Erhitzen tritt allmählich Entfärbung ein; daraus geht hervor, dass die Säure keine Doppelbindung enthält, sondern perhydriert ist. Die Lösung derselben in Chloroform entfärbt Bromlösung nicht und auch Versuche, Bromwasserstoff an die gesättigte Säure anzulagern, erwiesen sich als vergeblich; dies beweist²⁾, dass die Äthyleyklopentancarbonsäure nicht etwa ein Ringsystem nach Art der p-Methylen-dihydrobenzoesäure, indessen ohne Doppelbindungen, enthalten kann. Denn wäre letzteres der Fall, so müsste das Ringsystem durch Bromwasserstoffanlagerung gesprengt werden wie bei der p-Methylen-dihydrobenzoesäure.

Um die Äthyleyklopentancarbonsäure in einer zweiten geometrisch isomeren Form zu erhalten, wurden zahlreiche Versuche ohne Erfolg ausgeführt; die perhydrierte Säure bleibt unverändert bei dreistündigem Erhitzen auf 250° im Einschlussrohr, beim Einkochen mit Kali, beim

1) Eine Probe dieses Nachlaufs gibt mit Alkohol und Schwefelsäure keine Färbung; dagegen gibt bei den Äthyleyklopentencarbonsäuren der Nachlauf mit Alkohol und Schwefelsäure intensive rotbraune Färbung.

2) Der qualitative Beweis ist eine Ergänzung des durch Analyse der perhydrierten Säure gegebenen Beweises.

Lösen in reiner Schwefelsäure und beim dreistündigen Erhitzen auf 180° mit dem gleichen Volumen reiner Salzsäure im Einschlussrohr. Die Identität des Reaktionsproduktes mit der zu den Versuchen angewandten Säure wurde in sämtlichen Fällen durch die Überführung in das Amid konstatiert.

Die Äthylcyklopentancarbonsäure ist eine ziemlich starke Säure, welche Lackmus rötet und aus Carbonaten Kohlensäure frei macht. Die meisten ihrer Salze sind wenig charakteristisch und schwer in analysenreinem Zustand zu erhalten. Für die Erkennung der Säure haben sie im Vergleich zu dem bequem rein darzustellenden Amid keine Bedeutung.

Eine einprozentige Lösung des Ammoniumsalzes der Säure $C_8H_{14}O_2$ gab folgende Reaktionen:

mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keinen Niederschlag;

mit Silbernitrat entstand ein weisser, flockiger, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag;

mit Kupferacetat ein hellblauer, flockiger, dann hellgrün und körnig werdender Niederschlag, löslich in Ammoniak, ferner in Alkohol;

mit Bleiacetat ein weisser, flockiger, in Essigsäure ziemlich leicht löslicher Niederschlag.

Das Silbersalz scheidet sich aus seiner Lösung in Ammoniak beim langsamen Verdunsten der letzteren an der Luft in schönen, farblosen, verästelten Krystallaggregaten aus.

Das Kupfersalz ist in Wasser auch in der Wärme unlöslich; es bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert und unterscheidet sich dadurch von den Kupfersalzen der Äthylcyklopentencarbonsäuren, welche Kupferoxyd abscheiden.

Das Ammoniumsalz dissoziiert in der Wärme: dampft man seine wässrige Lösung ein, so bleibt die freie Säure zurück.

Zur Darstellung des Calciumsalzes wurden 2 g Säure in der erforderlichen Menge Ammoniakwasser aufgenommen und zu der Lösung 0,8 g Chlorcalcium (in konzentrierter wässriger Lösung) zugegeben; hierbei scheidet ein schneeweisser, aus feinen Nadeln bestehender Krystallbrei aus, welcher abgesaugt wird.

Das Calciumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem kaum schwerer als in heissem; in Alkohol ist es in der Wärme recht leicht, in der Kälte schwer löslich. Das Salz scheint in ähnlicher Weise, wie Aschan¹⁾ es von dem Calciumsalz der Heptanaphthen-

1) Ber. 23, 872.

säure angab, in zwei Modifikationen zu existieren oder aber leicht infolge einer geringen Dissociation beim Erwärmen mit Wasser eine Veränderung zu erleiden, die seine Krystallisationsfähigkeit und seine Löslichkeit beeinflusst. Erwärmt man nämlich das Calciumsalz mit Wasser, so geht ein Teil in Lösung, während ein anderer Teil sich zu einem klebrigen Klumpen zusammenballt, der beim Erkalten fest wird und sich pulvern lässt. Konzentriert man die vom ungelösten Teil abfiltrierte Lösung nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine Haut und dann eine Rinde aus, welche von mikroskopischen Krystallnadeln gebildet werden. Dampft man aber stärker ein, so zeigen sich Öltröpfchen des Calciumsalzes und auch das ausgeschiedene, anfangs krystallinische Produkt wird weich und klebrig. — Die durch mässige Konzentration gewonnene krystallisierte Ausscheidung wurde zur Krystallwasserbestimmung verwendet; es lag aber kein homogenes Produkt vor, denn wiederholte Bestimmungen ergaben für den Wassergehalt Werte, welche zwischen den für 4 Mol. und für 6 Mol. H_2O berechneten lagen. — Vorzüglich lässt das Calciumsalz sich hingegen aus einer Mischung von drei Teilen Alkohol mit einem Teil Wasser umkrystallisieren; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Salz ¹⁾ in einer prachtvollen Krystallisation aus, welche aus farblosen, radial und büschelförmig angeordneten langen Nadeln von starkem Seidenglanz besteht. Es wurde von der Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst und zur Analyse bei 140° zur Gewichtskonstanz getrocknet. ²⁾

0,1162 g bei 140° getrocknetes Salz lieferten 0,0205 g CaO .

Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca}$:

$\text{Ca} = 12,60\%$.

Gefunden:

12,43%.

Die Analyse des krystallwasserfreien Salzes bestätigte die Formel $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca}$.

Amid der 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäure

$\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CONH}_2$.

Das Amid der Äthylcyklopentancarbonsäure, eine sehr schön krystallisierende, leicht rein zu erhaltende Verbindung, eignet sich

1) Das pulvrige, amorphe Salz gibt beim Umkrystallisieren das nämliche Produkt wie frisch bereitetes Calciumsalz.

2) Die Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab einen Wert, der auf 1 Mol. Krystallalkohol stimmt, nämlich: Gefunden: 22,36%; berechnet: 22,22%; doch konnte ich wegen Mangels an Material den Krystallalkoholgehalt nicht sicher feststellen.

von allen Derivaten am besten zur Erkennung der Säure und Prüfung ihrer Reinheit; vor allem ermöglicht es die sichere Unterscheidung dieser perhydrierten Säure von allen ihr ähnlichen Isomeren, wie den Hexahydrotoluylsäuren, der Oktonaphtensäure des kaukasischen Erdöls u. a.

Die Äthylcyklopentancarbonsäure wird behufs Überführung in das Amid mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid vermischt und das entstehende Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid unter sorgfältiger Kühlung in bei 0° gesättigtes, wässriges Ammoniak eingetragen; das Amid scheidet sich sofort als blendend weisser, fester Körper ab. Es ist ganz leicht rein zu erhalten durch Umkrystallisieren aus fünf- bis zehnprozentigem Sprit; beim Erkalten erstarrt die heiss gesättigte Lösung zu einem schneeweissen Krystallbrei, der aus schönen, feinen, stark lichtbrechenden Nadeln und Blättchen besteht. Das Amid ist in Wasser in der Kälte sehr, in der Wärme ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich. In ca. zehnprozentigem Sprit ist es schwerer löslich als die Amide der 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäuren, von denen es (abgesehen von der Permanganatreaktion) leicht durch den bedeutend höheren Schmelzpunkt zu unterscheiden ist. Es schmilzt nämlich bei 195° (kurz vorher erweichend). (Das Amid der Heptanaphtencarbonsäure $C_8H_{14}O_2$ Aschans schmilzt bei 133°¹⁾).

Die Einheitlichkeit und Reinheit der Äthylcyklopentancarbonsäure wurde bewiesen, indem eine grössere Portion in das Amid übergeführt wurde: bereits nach einmaligem Umkrystallisieren war der Sm. P. bei 194—195° und stieg bei wiederholtem Umkrystallisieren und Destillieren — wie die anderen, vorausgehend beschriebenen Amide destilliert dieses unzersetzt — nicht über 195°; die Mutterlaugen enthielten nur geringe Mengen Amid, ebenfalls vom Sm. P. 194°. (Dieser Versuch wurde sowohl mit nicht destillierter, wie mit destillierter Säure ausgeführt).

Zur Analyse wurde ein dreimal umkrystallisiertes Präparat angewandt.

0,1738 g Substanz gaben 0,4320 g CO_2 und 0,1640 g H_2O

Berechnet für $C_8H_{15}ON$:

Gefunden:

C = 68,04 %

67,79 %

H = 10,66

10,48

Methylester der 1,3 Äthylcyklopentancarbonsäure:

$C_5H_8(C_2H_5) \cdot COOCH_3$.

Die Äthylcyklopentancarbonsäure esterifiziert sich sehr leicht; der Methylester ist ein angenehmer Körper. Zu seiner Darstellung wird

¹⁾ Ber. 24, 2710.

1 Vol. der perhydrierten Säure in $2\frac{1}{2}$ Vol. Methylalkohol gelöst und mit 2 Vol. reiner Schwefelsäure versetzt; sofort bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht farblosen, intensiv riechenden Öles. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser eingetragen und dieses ausgeäthert; die ätherische Lösung wird mit verdünnter, wässriger Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der bei gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt destillierende Ester zur Reinigung der Destillation unterworfen; der Methylester siedet bei 200° und destilliert vollständig zwischen $200\text{—}202^{\circ}$ als eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von äusserst intensivem, angenehmem Fruchtäthergeruch, welcher — interessanter Weise — stark an Amylacetat erinnert, vielleicht auch ein wenig an Menthol. Der Geruch wirkt auch auf die Dauer nicht ekelerregend, wie dies Aschan¹⁾ bei den Methylestern von Naphtensäuren, z. B. der Hepta- und Oktonaphtensäure, angibt. — Durch starke andauernde Abkühlung konnte der Äthylcyklopentancarbonsäureester nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Zur Analyse wurde der destillierte und über Phosphorpentoxyd aufbewahrte Ester verwendet; derselbe musste mit Bleichromat langsam verbrannt werden.

0,2024 g Substanz gaben 0,5115 g CO_2 und 0,1827 g H_2O

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$:

Gefunden:

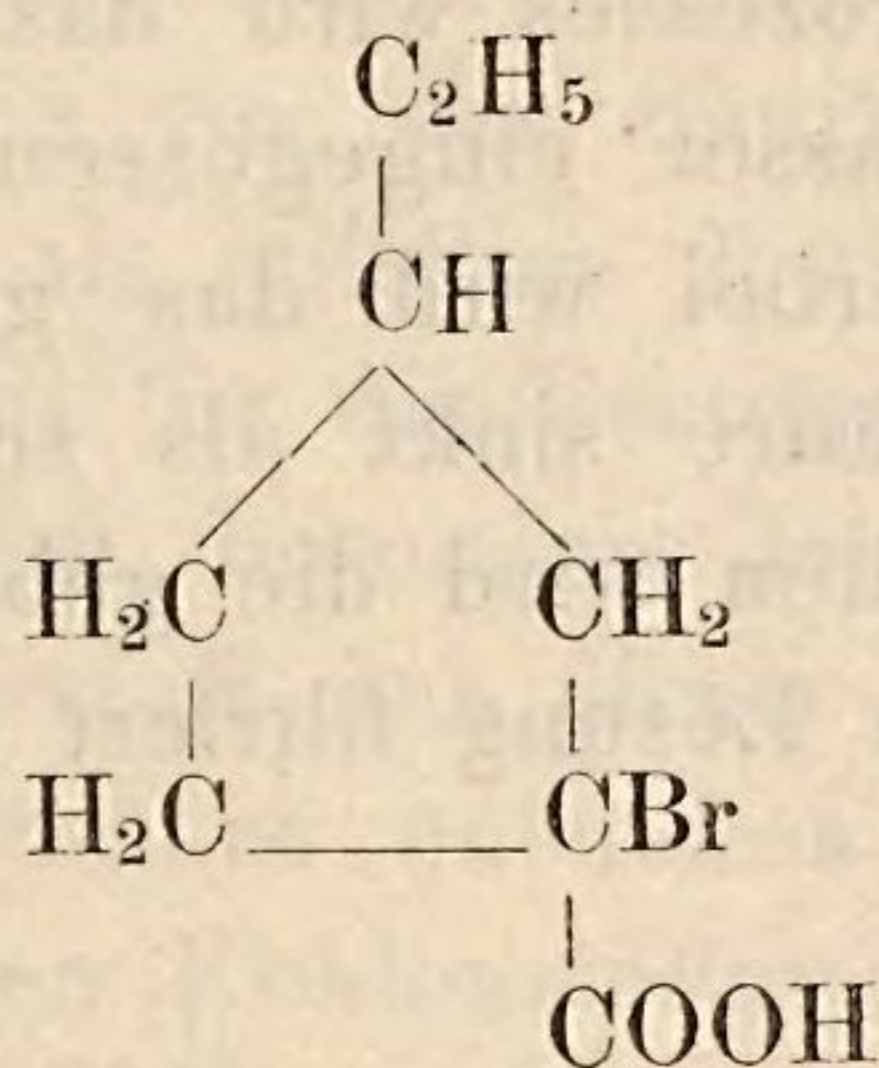
C = 69,21 %

68,92 %

H = 10,28

10,03

1,3 α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure.

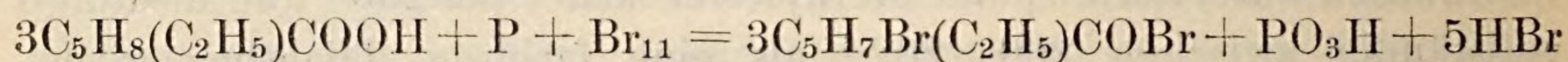


Nach von Baeyers Erfahrungen tritt bei der Substitution perhydrierter Carbonsäuren — entsprechend deren Analogie mit den gesättigten aliphatischen Carbonsäuren — durch Brom dieses in die α -Stellung.

1) Ber. 23, 870 und Ber. 24, 2711.

Zur Darstellung der gebromten Säure behandelte von Baeyer¹⁾ die Hexahydrosäuren mit der molekularen Menge Fünffachchlorphosphor und erhitzte das entstandene Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid mit der berechneten Bromquantität im Einschlussrohr.

Die Äthylcyklopentancarbonsäure lässt sich noch einfacher und bequemer nach der Volhard'schen²⁾ Methode in offenem Gefässe bromieren. Die Reagentien wurden entsprechend der folgenden Gleichung³⁾ angewandt:



und zwar Brom und Phosphor in geringem Überschuss.

Da ich nicht in der Lage war, mehr als höchstens 4 g Äthylcyklopentancarbonsäure auf einmal zu verarbeiten, bediente ich mich an Stelle des von Volhard beschriebenen, des folgenden kleinen und handlichen Apparates. In einen kleinen Rundkolben wird ein gabelförmiges Glasrohr eingesetzt (die Dichtung wird mit Asbestband bewirkt), dessen einer Arm mit einem langen, zur Abzugsflamme führenden Luftkühler verbunden ist, während durch den anderen ein Tropftrichter eingeführt wird. Die perhydrierte Säure (4 g) und der amorphe Phosphor (0,35 g) werden in möglichst trockenem Zustand in das Kölbchen gegeben und das Brom anfangs langsam, unter Umschütteln zugetropft; wenn das zufließende Brom keine lebhafte Reaktion mehr bewirkt, die erste Phase der Reaktion also vorüber ist, gibt man den Rest auf einmal zu und erwärmt das Kölbchen bis zum Verschwinden der Bromfarbe auf dem Wasserbade; hierbei entweichen durch das Kühlrohr Ströme von Bromwasserstoffdämpfen. Nach Beendigung des Prozesses wird das Reaktionsprodukt in eine Schale mit siedendem Wasser eingegossen und längere Zeit lebhaft damit durchgerührt. Hierbei wird das gebromte Säurebromid verseift und die gebromte Säure sinkt als schweres gelbbraunes Öl zu Boden. Nach dem Erkalten wird die gebromte Säure in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert und getrocknet. Das beim

1) Lieb. Ann. 245, 175.

2) Lieb. Ann. 242, 141.

3) In der Volhard'schen Originalabhandlung (l. c. pag. 161) hat sich in die allgemein aufgestellte Gleichung folgender störende Druckfehler eingeschlichen: Br_8 statt Br_{11} und 2 HBr statt 5 HBr; derselbe ist auch in Lehrbücher übergegangen (z. B. Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden II. Aufl. pag. 154).

Abdunsten des Äthers zurückbleibende braune Öl krystallisiert rasch beim Behandeln mit kaltem Wasser. Die Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt betrug 5 Gramm. Die Masse wurde auf Thonteller scharf abgepresst und liess sich durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Ameisensäure (spez. Gew. 1,2) unter Anwendung von Tierkohle vorzüglich reinigen; dies Lösungsmittel, welches sich vorteilhaft bei vielen gebromten Säuren zum Umkrystallisieren benützen lässt, wurde zuerst von A s c h a n ¹⁾ bei der α -Monobromhexahydrobenzoësäure angewandt und empfohlen.

Die α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure ist in heisser Ameisensäure sehr leicht, in kalter schwer löslich; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich die gebromte Säure rasch als prachtvolle Krystallisation aus, welche aus farblosen, stark lichtbrechenden Nadelchen besteht. Zur Verwendung für die Analyse wurde die Säure dreimal umkrystallisiert, auf Thon abgepresst und im Vakuumexsikkator 24 Stunden lang neben Natronkalk aufbewahrt. Die Analyse — Brombestimmung nach Carius — bestätigte die angenommene Zusammensetzung $C_8H_{13}BrO_2$.

0,2278 g Substanz gaben 0,1923 g AgBr

Berechnet für $C_8H_{13}O_2Br$:

Br = 36,18 %

Gefunden:

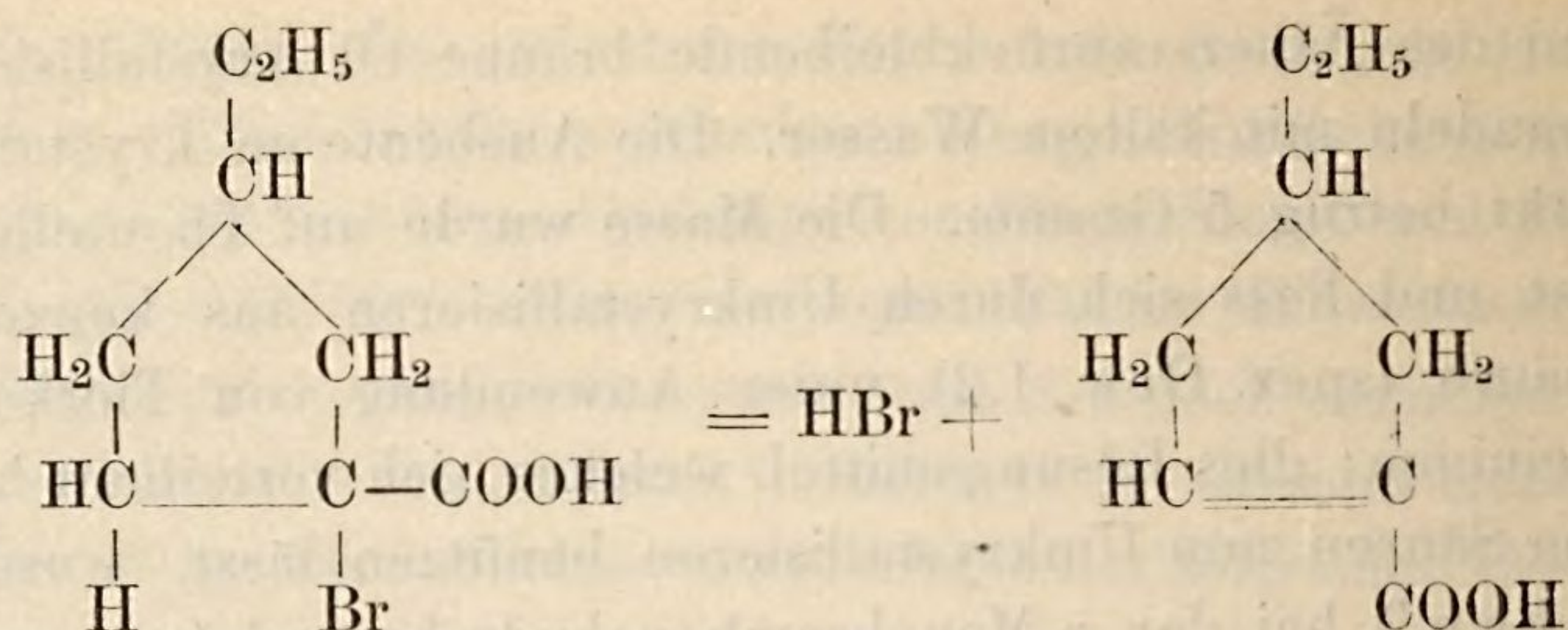
35,93 %.

Die α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure schmilzt bei 94^0 (unzersetzt). Sie löst sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung, die Lösung entfärbt in der Kälte Permanganat nicht (erst nach einstündigem Stehen). — Die gebromte Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroïn, Eisessig, heissem Benzol, etwas schwerer in kaltem Benzol. Wasser löst beim Kochen ein wenig von der Säure (ohne Zersetzung) und scheidet sie beim Erkalten als milchige Trübung ab.

Von grosser Wichtigkeit für die Bestimmung der Konstitution der Äthylcyklopentencarbonsäuren, besonders der krystallinischen, war die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser α -Monobromsäure, wobei eine Äthylcyklopentencarbonsäure entstehen muss, deren Doppelbindung vom carboxyltragenden Kohlenstoffatom ausgeht, entsprechend der Gleichung²⁾:

1) Lieb. Ann. 271, 266.

2) Im vorliegenden Fall entsteht von den zwei Säuren, deren Bildung durch Bromwasserstoffabspaltung möglich ist, der Δ^1 - und Δ^5 -Säure, die erstere, cfr. pag. 53.



Die Abspaltung von Bromwasserstoff liess sich leicht und glatt ausführen nur durch Erhitzen mit Chinolin¹⁾. 1 g α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure wird mit 10 g Chinolin langsam im Fraktionierkölbchen bis zum Siedepunkte des Chinolins erhitzt und einige Tropfen überdestilliert. Beim Eingiessen dieses Destillates in Schwefelsäure zeigt es sich, dass ein kleiner Teil ungelöst bleibt, d. i. entstandene partiell hydrierte Säure, die sich mit den Chinolindämpfen verflüchtigt. Nun wird die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, wobei sich die ungesättigte Säure ausscheidet; die Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Verdunsten des Äthers erhält man in fast theoretischer Ausbeute das halogenfreie, Permanganat in alkalischer Lösung momentan entfärbende Reaktionsprodukt, welches rasch in langen, radial angeordneten Nadeln krystallisiert. Diese ungesättigte Säure erweist sich als vollkommen identisch mit der vorausgehend beschriebenen festen Äthylcyklopentancarbonsäure, die aus dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Isomeren durch die Einwirkung der Alkalihydroxyde entsteht; für die letztere ist dadurch die Konstitution einer Δ^1 Säure ausser Zweifel gesetzt.

Die aus der Monobromsäure dargestellte Äthylcyklopentancarbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit bei 45—49°; ein Teil derselben wurde behufs sicherer Identifizierung in das Amid übergeführt, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol bei 134° schmilzt und somit identisch ist mit dem beschriebenen Δ^1 Äthylcyklopentancarbonsäureamid.

Beim Behandeln der α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure mit alkoholischem Kali findet keine Abspaltung von Bromwasserstoff statt, sondern wahrscheinlich Ersatz des Bromatoms durch die Hydroxyl-

1) Das Chinolin wurde zur Abspaltung von Bromwasserstoff zuerst durch von Baeyer angewandt, Ber. 25, 1840, gelegentlich der Überführung von Dibromhexamethylen in Dihydrobenzol.

gruppe; vermuthlich entsteht dabei die α -Oxyäthylcyklopentancarbon-säure, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

1 g der Monobromsäure wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung eine konzentrierte Lösung von ca. $2\frac{1}{2}$ Mol. KOH in absolutem Alkohol zugegeben; hierbei fand momentan Abscheidung von Bromkalium statt, welche sich beim Stehen noch vermehrte. Nach zwei Tagen wurde das Reaktionsprodukt isoliert: die alkoholische Flüssigkeit wurde stark mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit viel Äther wiederholt extrahiert. Durch Verdunsten des Äthers erhielt ich ein vollkommen halogenfreies, syrupöses Produkt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich; eine Probe, in Soda gelöst, entfärbt Permanganat erst nach langem Stehen. Nach vierzehntägigem Stehen in der Winterkälte krystallisierte die Säure zum Teil in langen Prismen¹⁾; der Schmelzpunkt des auf Thon abgepressten Körpers lag etwas über 70° (bei vorherigem Erweichen). Calcium- und Zinksalz der Säure sind in Wasser fast unlöslich und waren nur amorph zu erhalten. — Diese permanganatbeständige Säure zeigte folgende charakterische Reaktionen: mit Beckmann'schem Chromsäuregemisch reagierte sie bei ca. 30° lebhaft unter Erwärmung, Dunkelfärbung und Gasentwicklung; hierbei trat ein mentholähnlicher Geruch auf. Beim Übergiessen mit reiner Schwefelsäure entwickelte die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein Gas (wahrscheinlich Kohlenoxyd); bei schwachem Erwärmen wurde die Gasentwicklung lebhaft und es wurde ebenfalls pfeffermünzähnlicher Geruch bemerkbar. Die angeführten Reaktionen stützen die auf Grund der Entstehungsweise dieser Verbindung ausgesprochene Vermutung, dass dieselbe die α -Oxyäthylcyklopentancarbon-säure darstellt, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure oder durch Oxydation mit Chromsäure Äthylpentamethylenketon liefern würde.

Leider zwang der Mangel an Material zunächst, auf die Analyse und Untersuchung des interessanten, aber schwer zu reinigenden Körpers zu verzichten.

Auch beim Behandeln mit Soda oder mit Natronlauge in der Wärme wird nur ganz wenig ungesättigte Säure aus der α -Monobromäthylcyklopentancarbon-säure gebildet, wie die Anwendung der Permanganatreaktion zeigte; hauptsächlich entsteht auch hierbei die als

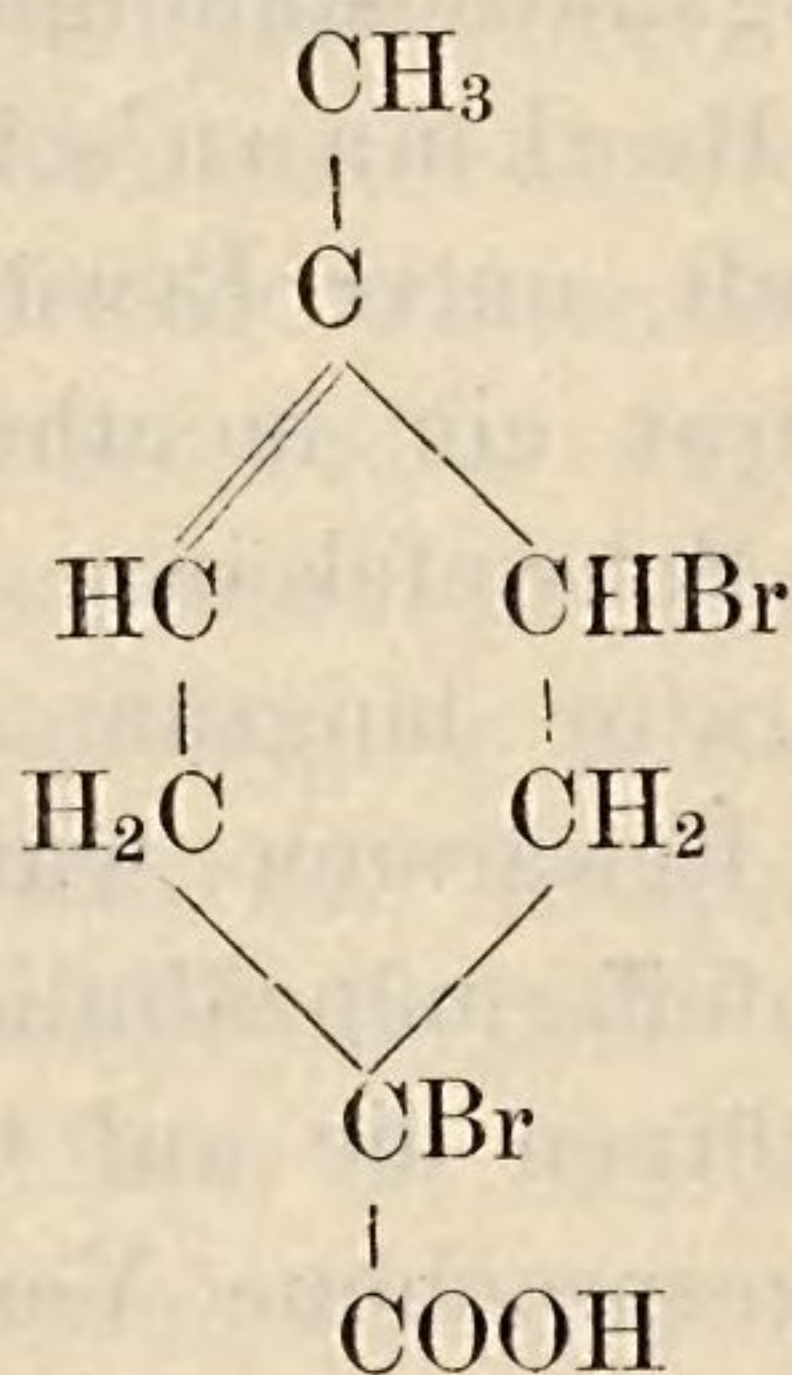
1) Das beigemengte Öl ist vielleicht die Oxysäure in der zweiten geometrisch-isomeren Form.

α -Oxysäure angesprochene Verbindung; bei längerem Kochen der Monobromsäure mit alkoholischem Kali entsteht ein Gemenge jener neuen gesättigten Säure mit der partiell hydrierten Säure.

Durch Behandlung mit Reduktionsmitteln ist das Bromatom nur schwer vollständig zu entfernen; dies gelang durch vierstündiges Kochen mit Eisessig und Zinkstaub. Es findet aber kein glatter Ersatz von Brom durch Wasserstoff statt, sondern das Reaktionsprodukt bestand grossenteils aus der vermutlichen α -Oxysäure; daneben war durch Abspaltung von Bromwasserstoff ungesättigte Säure $C_8H_{12}O_2$ entstanden und in untergeordneter Menge Äthylcyklopentancarbonsäure.

Säuren der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren (aus Methylendihydrobenzoësäure.

Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure.
(Δ^3 Dibromtetrahydro-p-toluylsäure.)



Dieses Additionsprodukt der p-Methylendihydrobenzoësäure wurde bereits von Einhorn und Tahara¹⁾ beschrieben und zur Überführung dieser Spaltungssäure des Anhydroecgonins in p-Toluylsäure (cfr. Einleitung) verwendet; es wurde durch dreistündiges Erhitzen der p-Methylendihydrobenzoësäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschlussrohr auf 100° dargestellt. Dunstet man die Flüssigkeit ein, so hinterbleibt eine syrupöse Masse, welche krystallinisch erstarrt und unter Anwendung poröser Platten sich isolieren lässt. Bei wiederholtem Arbeiten nach dieser Vorschrift

1) Ber. 26, 331.

begegnete indessen die Isolierung des Dihydrobromids in krystallisiertem Zustand und seine Reinigung erheblichen Schwierigkeiten und die Ausbeute liess zu wünschen übrig. Es war daher für mich von Wert, als ich gelegentlich meiner erfolglosen Versuche, ein Monohydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure zu erhalten, eine sehr bequeme und befriedigende Darstellungsmethode für deren Dihydrobromid fand, welche annähernd theoretische Ausbeuten ermöglicht.

5 g fein zerriebene p-Methylendihydrobenzoësäure werden mit 25—30 g einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in einem Stöpselfläschchen übergossen und durch Schütteln und gelindes Erwärmen bei geschlossenem Gefässe in Lösung gebracht. Wenn man letzteres dann an einem kühlen Orte stehen lässt (am besten in der Winterkälte), so beginnen nach etwa 24 Stunden kleine, farblose Kryställchen sich auszuscheiden, welche allmählich den Boden und die Wand des Gefässes mit einer dicken Rinde überziehen. Giesst man nach etwa zehntägigem Stehen die Flüssigkeit von der Krystallisation ab und presst letztere auf Thonplatten unter Waschen mit kaltem Wasser ab, so beträgt die Ausbeute an reinem, krystallisiertem Dihydrobromid über 8 g; der Rest scheidet sich grossenteils aus der Mutterlauge bei längerem Stehen ab; eine kleine, etwas weniger reine Portion lässt sich schliesslich durch Verdünnen der Mutterlauge mit viel Wasser ausfällen. Zur weiteren Verarbeitung ist das krystallisierte Dihydrobromid genügend rein; einmal aus Eisessig, den ich zur Reinigung des Körpers dem Alkohol vorziehe, umkrystallisiert, schmilzt es bei 153° unter Gasentbindung.

Von Interesse ist es, zu konstatieren, dass das Dihydrobromid eine Äthylenbindung enthält. Löst man dasselbe in Soda und fügt Permanganat hinzu, so wird dieses sofort entfärbt und zwar wird zur Oxydation eine bedeutende Menge des Reagens benötigt. Dagegen gelingt es nicht, die gebromte ungesättigte Säure noch mit zwei Atomen Brom zu verbinden; ihre Lösung in indifferenten Solventien entfärbt Bromlösung nicht und beim längeren Erhitzen mit der molekularen Brommenge und Eisessig im Einschlussrohr — nach dem Verfahren, dessen sich Einhorn¹⁾ zur Gewinnung des Tetrabromids der $\Delta^{4,6}$ Dihydrobenzoësäure bediente — blieb das Dihydrobromid ebenfalls unverändert.

Dass die Bromatome des Dihydrobromids nicht in Orthostellung stehen, sondern in Meta- oder Parastellung, zeigte sich beim Behandeln desselben mit Reduktionsmitteln.

1) Ber. 26, 456.

Nach den Erfahrungen, welche wir v. Baeyers¹⁾ Untersuchungen über die hydrierten Phtalsäuren verdanken, werden bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln zwei in Para- oder Metastellung stehende Bromatome in einem solchen Komplex durch Wasserstoff ersetzt; aus dem Dihydrobromid muss folglich in diesem Falle eine Tetrahydrop-toluylsäure entstehen. Dagegen werden zwei in Orthostellung stehende Bromatome ohne Ersatz eliminiert und zwar erhält man in letzterem Falle viel leichter das halogenfreie Produkt als in ersterem.

Zahlreiche Versuche haben gelehrt, dass das p-Toluylsäuredihydrobromid nur schwer das Brom abgibt.

Letzteres lässt sich nicht entfernen bei der Behandlung mit Natriumamalgam in der Kälte, dagegen bei sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in alkalischer Lösung unter Einleiten eines regelmässigen Kohlensäurestromes und portionenweisem Eintragen der 40- bis 50fachen Menge Natriumamalgam, besser aber durch energische Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig. Die Lösung des Dihydrobromids in Eisessig wurde drei Stunden lang unter Rückfluss gekocht und Zinkstaub öfters in kleinen Portionen zugegeben; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Zinkschwamm abgegossen in viel Wasser und das Reaktionsprodukt durch wiederholte Extraktion mit Benzol und Verdampfen des Lösungsmittels isoliert als eine farblose, syrupöse, halogenfreie Säure, deren Lösung in Soda gegen Permanganat ungesättigt reagierte.

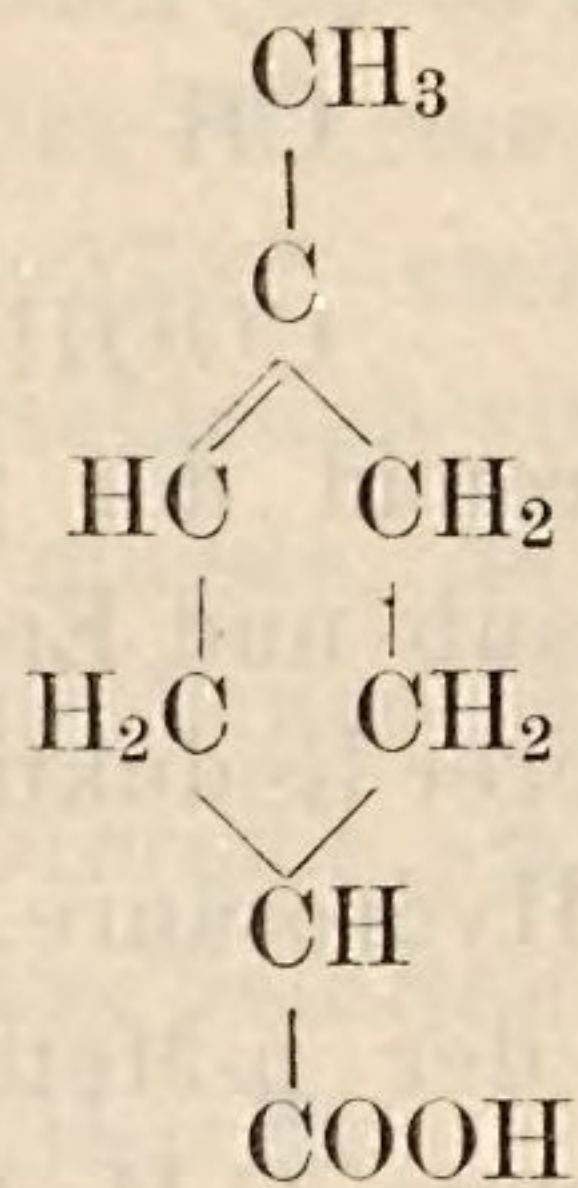
Die Reinigung dieser partiell hydrierten Säure oder die ihres Amids zum Zwecke der Analyse bot so erhebliche Schwierigkeiten, dass ich auf ihre gründliche Untersuchung zunächst verzichten musste, da mir ihre Überführung in die perhydrierte Säure der gleichen Reihe weit höheres Interesse zu beanspruchen schien, mein Vorrat an p-Methylen-dihydrobenzoësäure aber erschöpft war.

Dass diese aus dem Dihydrobromid gewonnene, ungesättigte Hydro-säure nur eine Doppelbindung enthält, wurde in folgender Weise bewiesen: eine gewogene Menge der Säure wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform, wobei anfangs momentane Entfärbung eintrat, so lange versetzt, bis die rote Farbe dauernd stehen blieb; nach dem Abdunsten von Chloroform und überschüssigem Brom im Vakuum ergab die Gewichtszunahme mit einer für den rohen analytischen Versuch genügenden Annäherung, dass

1) Lieb. Ann. 245, 113 f.

zwei Atome Brom addiert waren; das syrupöse Reaktionsprodukt war, in Soda gelöst, gegen Permanganat beständig.

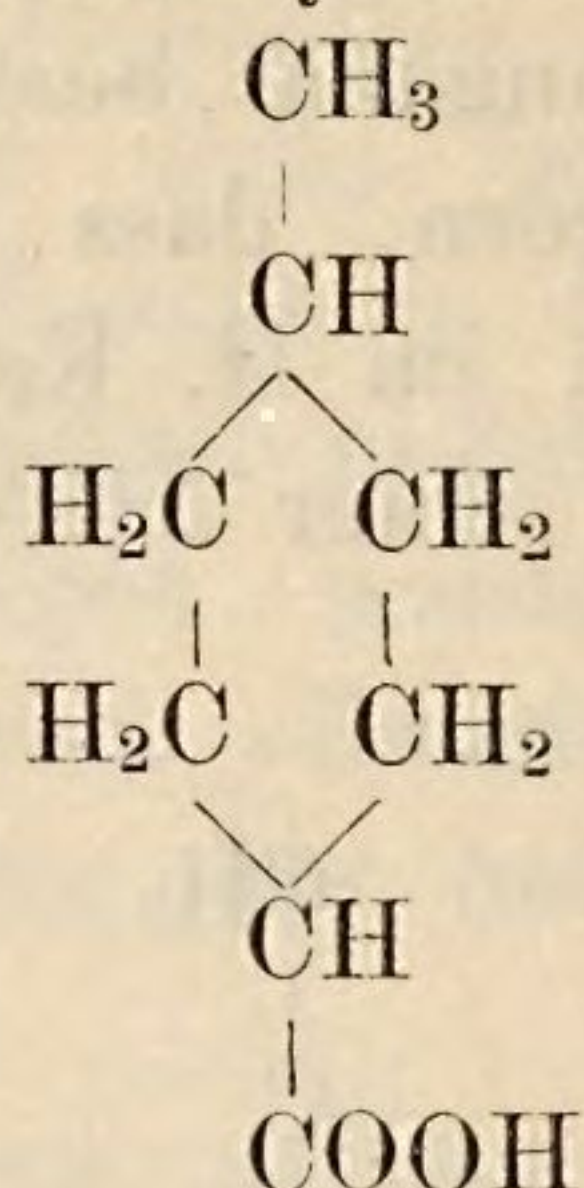
Hieraus lässt sich folgern, dass die halogenfreie Säure eine Tetrahydro-p-toluylsäure ist; im II. Kapitel des theoretischen Teiles wurde die folgende Formel einer Δ^3 Tetrahydrosäure für sie wahrscheinlich gemacht.



Unter gewöhnlichem Druck destilliert die Säure bei 243—245° (uncorr.).

Zur Überführung in das Amid wurde 1 g der Säure in der üblichen Weise mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid behandelt und das Säurechlorid in konzentriertes, wässriges Ammoniak eingetragen; hierbei erhält man eine weiche, schmierige Ausscheidung, welche erst bei langem Stehen in der Kälte allmählich fest wird, während die Amide aller oben beschriebenen Säuren sich bei der Darstellung sofort als feste Körper ausscheiden. Das neue Amid ist ferner zum Unterschiede von allen jenen in warmem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich; schon bei geringem Erwärmen mit Wasser schmilzt es, bei wiederholtem Umkrystallisieren scheidet es sich in Öltröpfchen aus, die erst bei längerem Stehen zu langen Nadeln erstarren. Zweimal umkrystallisiert, hatte das Tetrahydro-toluylsäureamid den Schmelzpunkt 117° (vorher erweichend). In Äther ist das Amid schwer löslich; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung schied es sich nicht in Krystallen, sondern als amorphe, schmierige Masse ab.

Eine Erklärung für die erheblichen Unterschiede zwischen dieser und allen zuvor beschriebenen Säuren, während sonst hydrierte Säuren verschiedener Systeme auch in ihren Derivaten grosse Ähnlichkeit zeigen, finde ich darin, dass diese Tetrahydrotoluylsäure im Gegensatz zu den mir bekannten Isomeren die Doppelbindung in Δ^3 -Stellung enthält.

Flüssige ($\Gamma\beta$) Hexahydro-p-toluylsäure.

Die aus dem Dihydrobromid der p-Methylen-dihydrobenzoesäure durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig dargestellte Tetrahydro-p-toluylsäure lieferte bei weiterer Reduktion eine der Äthylcyclopentancarbonsäure isomere, flüssige Hydrosäure, so dass also auf verschiedenen Wegen der Reduktion aus der p-Methylen-dihydrobenzoesäure zwei verschiedene perhydrierte Säuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ erhalten wurden.

2 g der oben erwähnten syrupösen, ungesättigten Säure wurden in 100 g Amylalkohol gelöst und unter Kochen mit 10 g Natrium bearbeitet; die amyalkoholische Lösung wurde mit viel Wasser extrahiert, die wässrige Flüssigkeit zur Befreiung von Amylalkohol öfters ausgeäthert, dann angesäuert und die ausgeschiedene ölige Säure mit Äther aufgenommen. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung blieb die ölige Säure zurück, die zur Befreiung von einer geringen Quantität beigemengter ungesättigter Säure in der wiederholt beschriebenen Weise mit Permanganat gereinigt wurde. Abermals isoliert, bildete die perhydrierte Säure ein farbloses Öl von intensivem unangenehmem Geruch nach höheren Fettsäuren; bei längerem Aufbewahren in starker Kältemischung krystallisierte dasselbe nicht.

Einen sicheren Vergleich mit der Äthylcyclopentancarbonsäure, bzw. die Unterscheidung von letzterer ermöglichte die Überführung der neuen Säure in ihr Amid¹⁾.

Amid der flüssigen ($\Gamma\beta$) Hexahydro-p-toluylsäure:
 $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3) \cdot \text{CONH}_2$.

Die Darstellung geschah wie gewöhnlich durch Überführung der Säure in ihr Chlorid und Behandeln desselben mit konzentriertem

1) Die Analyse der Säure (das Amid wurde analysiert) musste infolge Mangels an Material noch aufgeschoben werden; auch möchte ich mir die Dehydrogenisation derselben nach der im Folgenden zu besprechenden Methode vorbehalten.

wässrigem Ammoniak; das Reaktionsprodukt schied sich als fester, weisser Körper ab, welcher sich durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol leicht ganz rein erhalten liess. Das Amid zeigt gleichen Habitus wie die Amide der anderen aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure dargestellten Hydrosäuren, krystallisiert also in feinen Blättchen und Nadeln, die nur geringen Glanz besitzen; in Alkohol ist es leicht, in Wasser ist es noch schwerer löslich, wie fast alle jene Amide, auch in der Wärme. Wiederholt umkrystallisiert, schmilzt das Amid bei $176-178^{\circ}$, vorher erweichend; die neue perhydrierte Säure ist daher verschieden von der Äthylcyklopentancarbonsäure, wie erwartet werden musste, da bei der Bildung des Dihydrobromids der p-Methylen-dihydrobenzoësäure nachgewiesenermassen ein Übergang in die p-Toluylsäurereihe stattfindet.

Analyse: 0,2002 g Substanz lieferten 0,5022 g CO_2 und 0,1878 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$:

Gefunden:

C = 68,04 %

68,41 %

H = 10,66

10,42

Das Resultat der Analyse lehrt, dass das Amid in der That von einer Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ herzuleiten ist.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde,¹⁾ hatte Herr W. Markownikoff die Freundlichkeit, durch Übermittlung eines bei der Perhydrierung der p-Toluylsäure mit Natrium und Amylalkohol und darauffolgenden Fraktionierung erhaltenen flüssigen Präparates den Vergleich desselben mit meiner flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure zu ermöglichen.

Dieses von mir untersuchte Präparat war „der flüssige Teil der bei $240-242^{\circ}$ (mit Dephlegmator) überdestillierten Säure“ (Hexahydro-p-toluylsäure); als es bei starker Winterkälte hier ankam, war es ein farbloses Öl, in dem sich einige lange farblose Prismen ausgeschieden hatten, welche bei Zimmertemperatur sich verflüssigten.

0,9 g dieses Präparates wurden in zehnprozentiger Sodalösung aufgenommen und mit Permanganat in der üblichen Weise behufs Isolierung reiner perhydrierter Verbindung behandelt; eine nicht unbeträchtliche Menge Permanganat wurde hierbei verbraucht. Das Präparat löste sich nicht klar in Soda; vor dem Zusatz von Permanganat wurde daher die Lösung ausgeäthert; beim Eindunsten des Äthers blieb ein Tropfen neutralen Öles zurück von intensivem, an Amylverbindungen erinnerndem Geruch. Die nach der Permanganat-

1) cfr. pag. 33.

reinigung wieder isolierte Säure (über 0,6 g) schied auch bei starker Abkühlung keine Spur krystallisierter Säure aus; sie wurde in der üblichen Weise in das Amid übergeführt. Dieses, zweimal aus verdünntem Sprit umkrystallisiert, stimmte in allen Eigenschaften mit dem Amid der aus Methylen-dihydrobenzoësäure gewonnenen Hexahydro-p-toluylsäure überein und zeigte nur eine ganz geringe, wohl zu vernachlässigende Schmelzpunktsdifferenz; es schmilzt nämlich bei 173—175°. Erhitzte ich die beiden Amide in Capillarröhrchen zugleich am Thermometer, so war, da beide nicht scharf schmelzen, das Amid aus Markownikoffs Säure grossenteils geschmolzen, wenn das aus meiner Hexahydrosäure dargestellte Amid zu erweichen begann. Es ist sehr wohl möglich, dass im einen oder anderen Falle eine geringe Beimengung von krystallisierter Hexahydro-p-toluylsäure, welche Markownikoff in seinem Präparate selbst vermutete, die aber auch bei meinem nicht ausgeschlossen ist, den Schmelzpunkt etwas beeinflusst.¹⁾

Ich halte die Identität der aus p-Methylen-dihydrobenzoësäure dargestellten zweiten perhydrierten Säure $C_8H_{14}O_2$ mit der von Markownikoff bei der Reduktion der p-Toluylsäure erhaltenen flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure für erwiesen.

II. Hydrierte p-Toluylsäuren aus p-Toluylsäure.

Im Verlaufe der Untersuchung der Reduktionsprodukte der p-Methylen-dihydrobenzoësäure erwies es sich, wie ich im theoretischen Teil dieser Abhandlung gezeigt habe, als höchst wünschenswert, die a priori aufgestellte Ansicht über die Konstitution der Produkte direkter Hydrierung der p-Methylen-dihydrobenzoësäure, wonach dieselben der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren angehören sollten, einer entscheidenden Prüfung zu unterziehen durch den Vergleich mit den entsprechenden, aus p-Toluylsäure zu erhaltenden hydrierten Säuren.

Zahlreiche Versuche, durch Behandeln mit Natriumamalgam, sei es in alkalischer oder in saurer Lösung, die p-Toluylsäure zu reduzieren, erwiesen sich merkwürdiger Weise als erfolglos, da diese Säure im Gegensatz zu Benzoësäure durch Natriumamalgam nicht angegriffen wird.

1) Ich bin geneigt, diese Beimengung der geometrisch-isomeren Verbindung eher bei meinem Präparat zu vermuten, da sie hier gemäss dessen Entstehung nicht unwahrscheinlich ist. Das Amid der krystallisierten Hexahydro-p-toluylsäure schmilzt beträchtlich höher, nämlich bei 220—221°; eine beim Arbeiten mit so geringen Mengen nicht zu beseitigende Beimengung desselben — die beiden Amide geben wahrscheinlich Mischkrystalle — würde den Schmelzpunkt erhöhen.

Herr W. Markownikoff, dem die Reduktion der p-Toluylsäure in gleicher Weise wie die der Benzoësäure durch Einwirkung von Natrium auf die amyalkoholische Lösung der Säure gelungen war, hatte nun auf Ersuchen von Herrn Prof. Dr. Einhorn die Güte, die weitere Untersuchung der auf dem von ihm angegebenen Wege darzustellenden hydrierten p-Toluylsäuren mir zu überlassen. Ich habe den Teil dieser Untersuchung hydrierter p-Toluylsäuren, welcher für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, ausgeführt, nämlich, ausgehend von der krystallisierenden Hexahydro-p-toluylsäure, eine α -Monombromhexahydro-p-toluylsäure und die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure dargestellt und ihre Verschiedenheit von den entsprechenden Säuren der durch Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure erhaltenen Reihe festgestellt. Ferner wurde der Abbau dieser Hydro-säuren zur p-Toluylsäure mit Hilfe einer neuen Dehydrogenisationsmethode ausgeführt, worüber in einem folgenden Abschnitt berichtet werden soll.

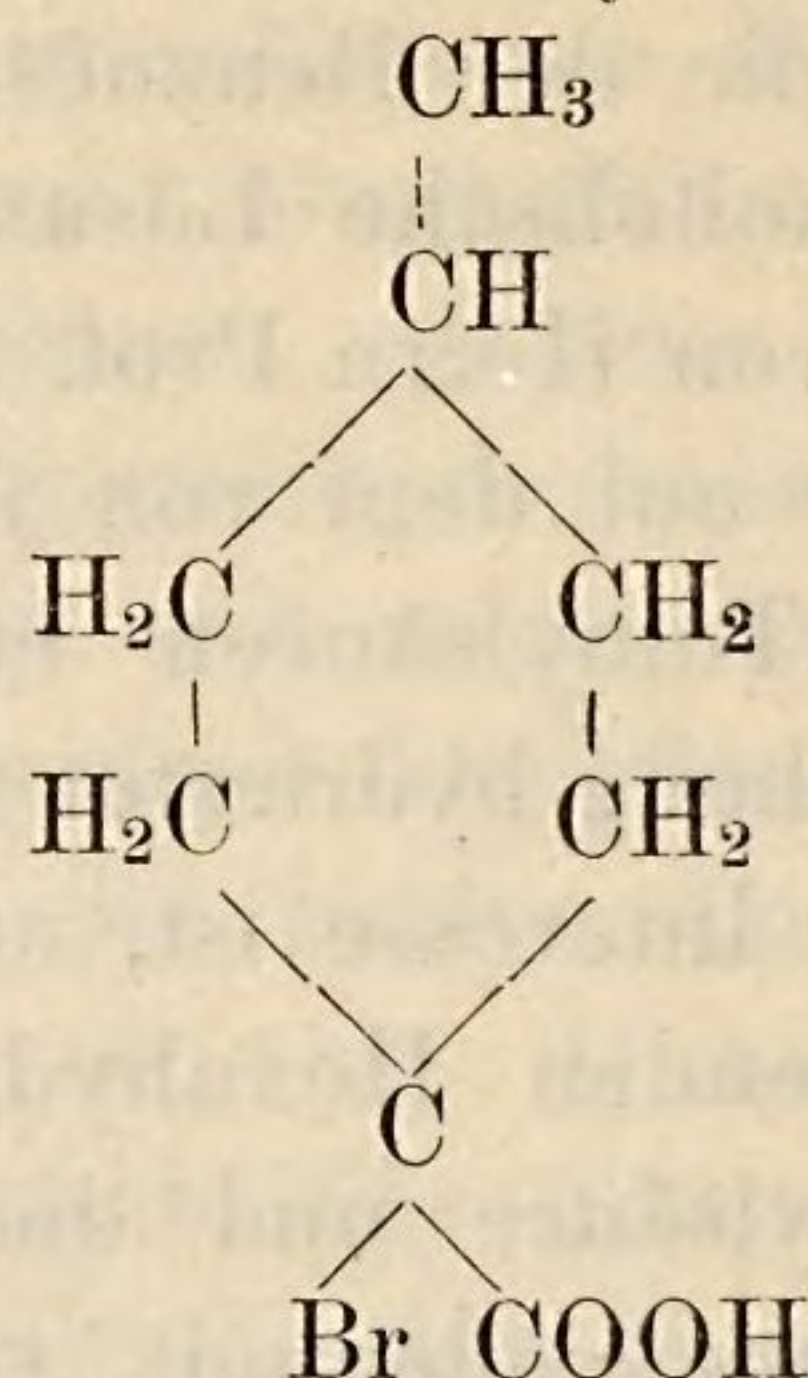
Zur Gewinnung der festen Hexahydro-p-toluylsäure bediente ich mich genau desselben Verfahrens, wie es als zweite Gewinnungsmethode¹⁾ für die Äthylcyklopentancarbonsäure beschrieben wurde.

Auf 10 g p-Toluylsäure wurden 50 g Natrium und ca. 500 g Amylalkohol bei der Reduktion angewandt; nach dem Auflösen des Natriums wurde der Amylalkohol mit 2 Liter Wasser extrahiert und die Säure, wie l. c. beschrieben, isoliert. Von grosser Wichtigkeit war die Reinigung des Reaktionsproduktes mit Permanganat; die Ausbeute an reiner Hexahydrosäure betrug 7—8 g; trotzdem also durch das Permanganat etwa 2 g partiell hydrierter Säure zerstört werden, hielt ich die wiederholte Bearbeitung mit Natrium nicht für lohnend.

Die von ungesättigten Verbindungen befreite Hexahydro-p-toluylsäure krystallisiert prächtig in langen, farblosen Nadeln; sie wurde auf Thon scharf abgepresst, da ihr eine ganz geringe Menge der flüssigen Isomeren beigemischt zu sein schien. Die Säure lässt sich bequem aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, für die weitere Verarbeitung ist sie indessen direkt genügend rein.

Die feste (Γ^a) Hexahydro-p-toluylsäure schmilzt bei 110—111°, ihr Amid bei 220—221° (nach Markownikoff).

1) cfr. pag. 90.

α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure.

Diese Säure ist, wie die Hexahydro-p-toluylsäure selbst, in zwei geometrisch-isomeren Formen möglich, von welchen nur eine isoliert und untersucht wurde.

Während die Äthylcyklopentancarbonsäure sich glatt nach der von Volhard angegebenen Methode zur Darstellung α -bromierter Fettsäuren bromieren liess, versagt diese merkwürdiger Weise bei der Hexahydro-p-toluylsäure. Bei ihrer Anwendung wurde die Säure grösstenteils unverändert wiedergewonnen, nur eine ganz verschwindende Menge halogenhaltigen Produktes war ihr beigemischt. Ich bediente mich daher der von v. Baeyer angegebenen und des öfteren angewandten Modifikation des Bromierungsverfahrens. 5—6 g Brom wurden in Glaskügelchen (mit Capillarrohr) eingeschmolzen, welche vor und nach der Füllung gewogen wurden. Die auf das angewandte Brom genau berechnete molekulare Menge Hexahydrosäure wurde in ein Einschlussrohr gegeben und mit der molekularen Menge Fünffachchlorphosphor portionenweise unter Kühlung vermischt; dann wurde das Bromkügelchen in das Rohr eingeführt und nach dem Zerschmelzen des letzteren durch Schütteln zertrümmert.

Das Einschlussrohr wurde drei Stunden lang auf 150° oder zehn Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Brom verschwunden und der Röhreninhalt dunkel gefärbt. Zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids wurde das Reaktionsprodukt zehn Minuten lang mit Wasser geschüttelt, dann wurde die Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung filtriert, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende bromierte Säurechlorid, ein dunkles, schweres Öl, wurde zur Zersetzung mit dem circa fünfzehnfachen Volumen konzentrierter Ameisensäure übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt; dabei entweichen Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd und die überschüssige Ameisensäure verdunstet. Das erhaltene schwarze, theer-

artige Produkt erstarrt nach mehrtägigem Stehen krystallinisch. Durch Abpressen auf Thonstücke und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus konzentrierter Ameisensäure unter Anwendung von Thierkohle wird die gebromte Säure völlig rein und farblos als schöne Krystallisation erhalten; sie schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei $71-72^{\circ}$.

In Wasser löst sich die gebromte Säure beim Kochen ein wenig, so dass sich die Flüssigkeit beim Erkalten milchig trübt; in allen anderen üblichen Solventien ist die α -Monobromhexahydro-*p*-toluylsäure äusserst leicht löslich, wie es scheint, noch leichter als die α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure, von der sie sich durch ihren um $22-23^{\circ}$ niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet. Die Lösung der neuen gebromten Säure in Soda ist in der Kälte gegen Permanganat beständig.

Zur Analyse — Brombestimmung nach Carius — der α -Monobromhexahydro-*p*-toluylsäure wurde das dreimal umkrystallisierte Produkt angewandt, welches auf Thon abgepresst und 24 Stunden im Vakuumexsikkator neben Natronkalk aufbewahrt worden war.

0,1171 g Substanz lieferten 0,0990 g Ag Br.

Berechnet für $C_8H_{13}O_2Br$:

Br = $36,18\%$

Gefunden:

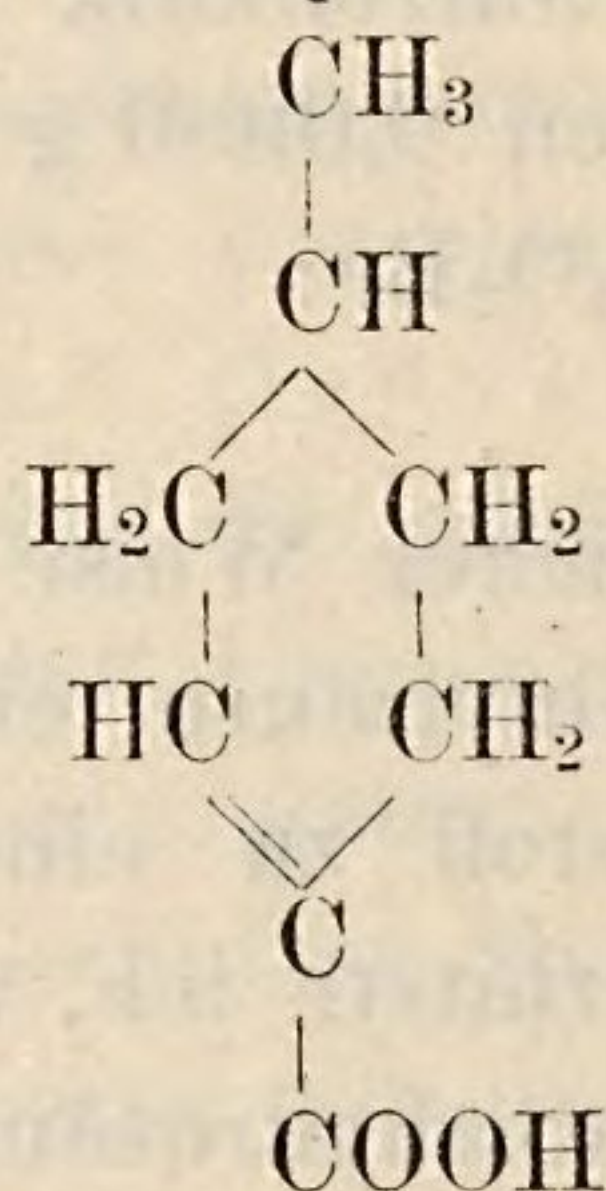
$35,98\%$

Ich beabsichtige, in gleicher Weise wie ein Atom zwei Atome Brom in die Hexahydro-*p*-toluylsäure einzuführen, um dann durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer Dihydro-*p*-toluylsäure zu gelangen. Zu diesem Zweck erhitzte ich, wie oben beschrieben wurde, 3,05 g der krystallisierten Hexahydrosäure, die mit Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt worden war, mit der für zwei Moleküle Brom berechneten Menge (6,9 g) über drei Stunden im Einschlussrohr auf $150-160^{\circ}$. Nach dem Erkalten war alles Brom verbraucht und der dunkelgefärbte Röhreninhalt wurde genau wie bei der Darstellung der Monobromhexahydrosäure behandelt, mit Ameisensäure zersetzt und die gebromte Säure als dunkelbraune, schmierige, nicht krystallisierende Masse isoliert. Sie liess sich reinigen durch Lösen in verdünnter Sodalösung in der Kälte, Filtrieren der Lösung, Ausfällen durch Übersättigen mit Schwefelsäure, wobei die zuerst ausgeschiedenen Anteile verworfen wurden, Aufnehmen in Äther und Eindunsten der ätherischen Lösung.

Das Reaktionsprodukt war nun ein schwach gelbliches Öl, welches sehr rasch zum Teil krystallisierte; während langen Stehens in der Kälte machte dann die Krystallisation keine Fortschritte mehr, so dass

in dem gebromten Produkt ein Gemenge zweier geometrisch isomeren Säuren, einer festen und einer flüssigen, anzunehmen war. Mit der Isolierung einer einheitlichen gebromten Säure aus diesem Gemenge habe ich mich nicht beschäftigt, da mir zunächst nur die Untersuchung der Möglichkeit, zu einer Dihydrosäure zu gelangen, von Interesse war. Zu diesem Behufe wurde das Reaktionsprodukt mit der zehnfachen Menge Chinolin langsam bis zu dessen Siedepunkt erhitzt und dann die entstandene Säure isoliert. Sie war ungesättigt und halogenfrei, erwies sich aber auffälligerweise als identisch mit der nachfolgend beschriebenen Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure. Diese Erscheinung habe ich noch nicht weiter verfolgt und ich kann nur die Vermutung aussprechen, dass die zweifach gebromte Säure — falls eine solche wirklich vorlag — die Bromatome in Orthostellung enthalten habe. In Orthostellung befindliche Bromatome sind gewöhnlich sehr leicht herauszunehmen und es wäre nicht unverständlich, wenn dieselben bei Einwirkung von Chinolin eliminiert worden wären.

Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure.



Diese Tetrahydrosäure, ein schöner Körper, wurde aus der α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff gewonnen, eine Reaktion, die glatt verläuft und bequem auszuführen ist.

Man erhitzt die gebromte Säure mit der sechs- bis zehnfachen Menge Chinolin im Fraktionierkolben langsam zum Sieden und destilliert einige Tropfen Chinolin über, mit denen sich auch etwas Tetrahydrosäure verflüchtigt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure gegossen und die ausgeschiedene feste Säure in Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers erhält man die Säure krystallinisch, aber noch unrein; sie lässt sich vorzüglich reinigen durch Destillation mit Wasserdampf.

Die mit den Wasserdämpfen sich sehr leicht verflüchtigende Säure scheidet sich in farblosen und geruchlosen, prächtigen Nadeln und

Blättern ab. In vollkommen reinem Zustand kann sie dann durch Umkrystallisieren aus zehnpromiligem Sprit erhalten werden. Sie schmilzt bei 132° und erweicht kurz zuvor.

Analyse: 0,2046 g Substanz gaben 0,5118 g CO_2 und 0,1543 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$:

Gefunden:

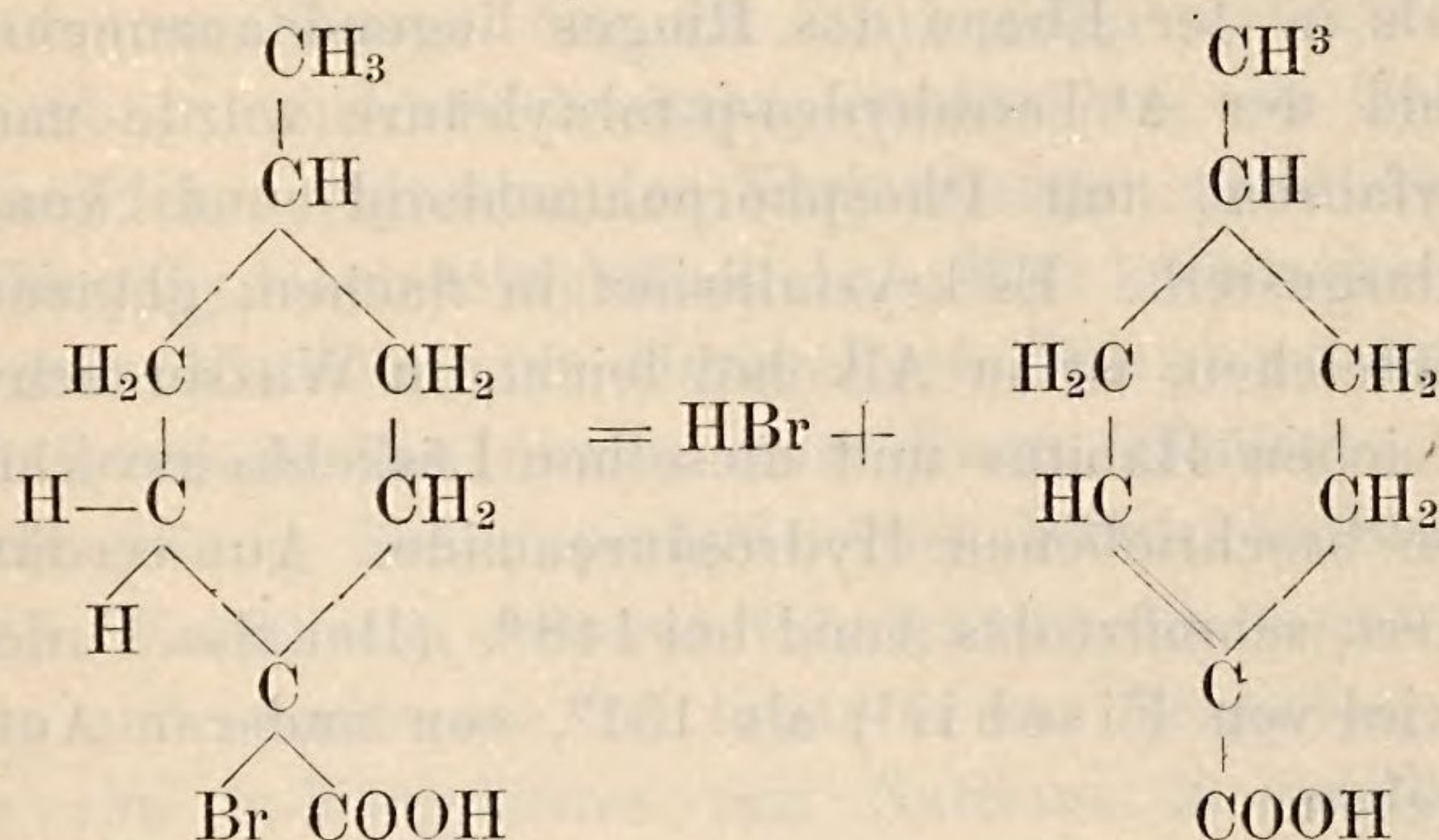
C = 68,56 %

68,22 %

H = 8,59

8,38

Infolge ihrer Bildungsweise kann die Säure nur die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure sein, gemäss folgender Formulierung:



Die Δ^1 Tetrahydrosäure ist nur in einer Form möglich.

Die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig; in Ligroin sowie in Schwefelkohlenstoff ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich. Beim Abkühlen der warm gesättigten Lösung in einem der letzteren Solventien scheidet sich die Säure in farblosen, kleinen, scharf ausgebildeten Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop zwei verschiedene Formen erkennen lassen, nämlich oktaëderähnliche Pyramiden (Briefcouvertform) und rhomboëderähnliche Formen. Aus Wasser, worin sie in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte löslich ist, krystallisiert die Säure in flachen Blättchen.

Die Lösung der Tetrahydrosäure in Soda entfärbt Permanganat momentan, die ungesättigte Säure wird durch dieses Oxydationsmittel gänzlich zerstört, desgleichen beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure. Dagegen wird die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure nicht angegriffen beim Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, auch reduziert sie weder ammoniakalische Silberlösung noch Kupferacetatlösung.

A s c h a n¹⁾ macht gelegentlich des Studiums der Δ^1 Tetrahydrobenzoësäure auf die merkwürdige Übereinstimmung aufmerksam, welche

1) Lieb. Ann. 271, 274.

gewisse physikalische Konstanten derselben und ihrer Derivate mit denen der Benzoësäure zeigen. In ähnlicher Weise fällt bei der Untersuchung der Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure auf, dass diese in ihrem ganzen Habitus viel mehr an eine aromatische Carbonsäure als an eine Hydrosäure erinnert (z. B. durch den hohen Schmelzpunkt, ihre Geruchlosigkeit, relative Beständigkeit; cfr. im Folgenden bezüglich des Sm. P. der Amide). Natürlich ist sie von ersterer durch das Verhalten gegen Permanganat scharf geschieden. (Vielleicht dürfte diese Erscheinung dadurch bedingt sein, dass das Carboxyl der Δ^1 Tetrahydrosäure als in der Ebene des Ringes liegend anzunehmen ist.)

Das Amid der Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure wurde nach dem gewohnten Verfahren, mit Phosphorpentachlorid und konzentriertem Ammoniak, dargestellt. Es krystallisiert in flachen, glänzenden Blättchen und Nadelchen, ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, zeigt also gleichen Habitus und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie fast alle oben beschriebenen Hydrosäureamide. Aus verdünntem Sprit umkrystallisiert, schmilzt das Amid bei 148° . (Der Sm. P. des p-Toluylsäureamids wird von Fischli¹⁾ als 151° , von anderen Autoren etwas höher angegeben.)

III. Hydrierte m-Toluylsäuren aus m-Toluylsäure.

Als ich für die p-Methylendihydrobenzoësäure die Konstitutionsformel in Erwägung zog, welche die Kombination eines Trimethylenringes mit dem Dihydrobenzol annimmt, war es für mich von Wichtigkeit, diese Hypothese der experimentellen Prüfung zu unterziehen durch den Vergleich der bei der direkten Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure erhaltenen Gruppe von Säuren, welche, wie ich hatte nachweisen können, keine reduzierten p-Toluylsäuren sind, mit den entsprechenden Verbindungen der Reihe hydrierter m-Toluylsäuren, vor allem durch den Vergleich der Δ^1 Säuren $C_8H_{12}O_2$ der beiden Gruppen.

Da ausser der im theoretischen Teile²⁾ erwähnten kurzen brieflichen Notiz von Markownikoff über die Hexahydro-m-toluylsäure, deren Studium er sich seinerzeit gelegentlich der Beschreibung der Hexahydrobenzoësäure vorbehalten hatte³⁾ und deren eingehende Untersuchung er (zufolge brieflicher Mitteilung) Herrn Sernoff über-

1) Ber. 12, 615.

2) cfr. pag. 33.

3) Ber. 25, 3365.

trug, über Hydro-m-toluylsäuren nichts bekannt war und da eine Publikation der russischen Forscher über den Abbau der Hexahydro-m-toluylsäure nicht bevorstand, habe ich mir die wenigen Verbindungen dieser Reihe angesehen, deren Vergleich mit meinen isomeren Körpern für mich notwendig war. Es dürfte daher gerechtfertigt erscheinen, wenn ich nachfolgend in Kürze die für jenen Vergleich erforderlichen und die durch den Zusammenhang bedingten Daten anführe; Analysen wurden bei diesen Verbindungen nicht ausgeführt.

Es zeigte sich, dass die Hydrosäuren der m-Toluylsäuregruppe mit den isomeren Säuren der 1,3 Äthylcyklopentencarbonsäurereihe eine auffallende Ähnlichkeit besitzen, so dass mir die Unterscheidung mehrerer einander entsprechender Verbindungen nicht direkt möglich war. Die Hexahydro-m-toluylsäure hat Markownikoff, wie ich einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Einhorn entnehme, nur in flüssigem Zustand, also nur in einer Form, erhalten.

Zur Darstellung dieser perhydrierten Säure bediente ich mich des nämlichen Verfahrens wie zur Gewinnung der festen Hexahydro-p-toluylsäure und wandte wie bei letzterer zur Reinigung des aus der Behandlung von m-Toluylsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung resultierenden Reduktionsproduktes Permanganat an.

Die reine Hexahydro-m-toluylsäure ist eine farblose, ölige, nach höheren Fettsäuren riechende Säure, wie die Äthylcyklopentancarbonsäure, von welcher sie sich durch den Schmelzpunkt des Amids sicher unterscheiden liess. Das durch Behandeln mit Fünffachchlorphosphor und konzentriertem wässrigem Ammoniak dargestellte, leicht rein zu erhaltende Amid, bildet aus Wasser mit etwas Alkohol umkrystallisiert, stark lichtbrechende Blättchen und dünne Nadeln vom Sm. P. 155 bis 156°. (Das Äthylcyklopentancarbonsäureamid schmilzt bei 195°.)

Die Möglichkeit schien nicht ausgeschlossen, dass diese beiden flüssigen Säuren $C_8H_{14}O_2$ cis-trans-Isomere wären und die definitive Entscheidung musste daher vom Vergleich der beiden Δ^1 Säuren $C_8H_{12}O_2$ abhängig gemacht werden.

Während sich die Äthylcyklopentancarbonsäure nach Volhards Methode, dagegen die feste Hexahydro-p-toluylsäure so gut wie gar nicht bromieren lässt, steht in ihrem Verhalten die Hexahydro-m-toluylsäure zwischen beiden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens zur Bromierung wurde aus der Hexahydro-m-toluylsäure ein Gemenge erhalten von vorherrschend bromierter und einem kleineren Teil unveränderter Säure. Bei 14 tägigem Stehen des öligen Reaktionsproduktes in der Winterkälte liess sich durch Ausfrieren der Monobromsäure eine

Trennung erzielen; die warzigen Krystallaggregate der gebromten Säure wurden mechanisch vom Öl getrennt und durch scharfes Abpressen auf Thonstücke sowie mehrmaliges Umkrystallisieren aus konzentrierter Ameisensäure gereinigt.

Diese α -Monobromhexahydro-m-toluylsäure hatte den Sm. P. 112 bis 114°.

Um womöglich auch zu der zweiten der für diese Verbindung möglichen geometrisch isomeren Formen zu gelangen, bromierte ich die Hexahydro-m-toluylsäure auch nach von Baeyers Verfahren (die Temperatur im Einschlussrohr wurde drei Stunden lang auf 150° gehalten) und isolierte das Reaktionsprodukt in der nämlichen Weise, wie bei der Gewinnung der α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure. Auf diese Weise erhielt ich eine, durch wiederholte Umkrystallisation aus konzentrierter Ameisensäure gereinigte, von der ersten verschiedene α -Monobromhexahydro-m-toluylsäure, welche den gleichen Schmelzpunkt, nämlich 94°, den gleichen Habitus und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigte wie die früher beschriebene α -Monobromäthylcyclopentancarbonsäure.

Aus der Hexahydro-m-toluylsäure entstehen also je nach den Bedingungen bei der Bromierung, besonders der Temperatur, die beiden cistransisomeren α -Monobromhexahydro-m-toluylsäuren. Ob die Verbindungen, wie ich sie in Händen hatte, schon vollkommen einheitlich waren, konnte ich nicht mit Bestimmtheit entscheiden.

Die beiden Monobromsäuren liefern durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff, wie die Theorie es verlangt, die nämliche Δ^1 Tetrahydro-m-toluylsäure, welche nur in einer Form existieren kann. Die Abspaltung liess sich wie in den anderen Hydrosäurereihen leicht durch Erhitzen mit Chinolin ausführen. Die erhaltene, halogenfreie, gegen Permanganat unbeständige, ölige Tetrahydrosäure krystallisierte nach kurzem Stehen, ähnlich wie die Δ^1 Äthylcyclopentencarbonsäure, in radial angeordneten Nadeln; sie wurde auf Thon abgepresst und aus verdünntem Sprit umkrystallisiert. Sie schied sich beim Erkalten der warmen Lösung in feinen Blättchen aus und zeigte denselben Sm. P. 47—49° und die gleiche Löslichkeit in den üblichen Solventien wie die Δ^1 Äthylcyclopentencarbonsäure.

Den Eigenschaften der Amide dieser beiden Säuren musste für den Vergleich ausschlaggebende Bedeutung zuerkannt werden und diese Amide zeigten sich gänzlich verschieden.

Das Amid der Δ^1 Tetrahydro-m-toluylsäure wird bei der Darstellung nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht gleich als fester Körper,

sondern als weiche, allmählich erst fest werdende Masse erhalten. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es leicht und beim Umkrystallisieren aus stark verdünntem Sprit scheidet es sich in Öltröpfchen aus, welche sehr langsam krystallisieren. Bei wiederholtem Umkrystallisieren ändert das Amid den Schmelzpunkt nur ganz wenig; dreimal umkrystallisiert, schmilzt es bei $82,5-83,5^{\circ}$; es bildet stark lichtbrechende feine Blättchen und lange strahlige Aggregate. (Dieser Körper wurde wiederholt aus verschiedenem Material dargestellt, die Untersuchung ergab immer das nämliche unerwartete Resultat.) Das Amid der Δ^1 Äthylcyklopentencarbonsäure schmilzt bei 135° , ist also von jenem verschieden.

Es konnte hiernach nicht daran gezweifelt werden, dass, trotz der auffallenden Ähnlichkeit, welche die eine α -Monobromhexahydro-m-toluylsäure mit der α -Monobromäthylcyklopentancarbonsäure und welche die beiden Δ^1 Säuren $C_8H_{12}O_2$ zeigen, dieselben nicht identisch sind und dass also die Säuren, welche bei der direkten Hydrierung der p-Methyldihydrobenzoësäure entstehen, nicht der Reihe hydrierter m-Toluylsäuren angehören.

IV. Dehydrogenisation hydrierter Carbonsäuren.

Dehydrogenisation hydrierter p-Toluylsäuren.

Da es mir nicht gelungen war, durch stufenweisen Abbau der festen Hexahydro-p-toluylsäure eine Dihydro-p-toluylsäure zu erhalten, welche sich wahrscheinlich durch zahlreiche Reaktionen in p-Toluylsäure leicht hätte überführen lassen, untersuchte ich die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel hauptsächlich auf die Tetrahydro-p-toluylsäure, dann auch auf die Hexahydrosäure, um einen Übergang derselben in p-Toluylsäure oder ein anderes wohlcharakterisiertes Benzolderivat zu erzielen.

Wie schon erwähnt, wird die Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure durch Permanganat, sowie beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure gänzlich zerstört, bleibt dagegen intakt beim Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. — Ein Übergang in die Benzolreihe scheint bei der Oxydation der Tetrahydrosäure mit reiner Salpetersäure oder mit durch das gleiche Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure erzielt zu werden (bei längerem Kochen). Das nach dieser Behandlung isolierte, mit Permanganat gereinigte Reaktionsprodukt war eine krystallisierende, in kaltem Wasser schwer, in warmem etwas leichter lösliche Säure, welche in mikroskopischen Nadeln beim Abkühlen der warmen wässrigen Lösung sich ausschied. In der Wärme reduzierte diese Säure sehr viel Permanganat unter Bildung einer zweiten, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem

Wasser löslichen, in feinen Nadelchen krystallisierenden Säure. Die erstere Verbindung, deren Schmelzpunkt bei ca. 160° gefunden wurde, war vielleicht m-Nitroterephthalaldehydsäure [Schmelzpunkt $160^{\circ 1)}$]. Die schlechte Ausbeute bei dieser Reaktion veranlasste mich, ihre Verfolgung aufzugeben.

Wenig bessere Resultate erhielt ich beim Erhitzen der Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure mit Jod in offenen Gefässen, wenngleich auch auf diesem Wege eine Dehydrogenisation zu erzielen ist. Wurde die partiell hydrierte Säure in einem langhalsigen Kölbchen mit Jod im Metallbad vorsichtig so lange erhitzt, bis Dämpfe von Jodwasserstoff auftraten, so zeigte sich nach dem Erkalten und Beseitigen von überschüssigem Jod mit Bisulfit das Reaktionsprodukt als ein Gemenge von Kohle, unveränderter Säure und einer permanganatbeständigen Säure, welche wahrscheinlich p-Toluylsäure war.

Nach diesen Vorversuchen fand ich eine befriedigende Dehydrogenisationsmethode im Erhitzen der Δ^1 Tetrahydro-p-toluylsäure mit der für vier Atome Brom berechneten Menge des letzteren im Einschlussrohr. Um die nötige Bromquantität genau abzuwägen, wurden in Capillaren ausgezogene Glaskügelchen tariert, mit Brom gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen; auf die so bestimmte Menge wurde die anzuwendende Quantität der Säure berechnet und zusammen mit dem Bromkügelchen in ein Einschlussrohr gefüllt; nach dem Zerschmelzen des letzteren wurde das Kügelchen durch Schütteln zertrümmert.²⁾ Das Druckrohr wurde zwei Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Brom völlig verschwunden, das Rohr enthielt starken Druck von Bromwasserstoff. Das feste, grösstenteils farblose Reaktionsprodukt (nur ein geringer Teil war braun gefärbt) bildete eine stellenweise dicke, krystallinische Kruste, im übrigen einen Überzug von kleinen Kryställchen an der Wand des Glasrohres. Die Säure wurde in Soda gelöst³⁾ und behufs Reinigung von unveränderter Hydrosäure mit Permanganat versetzt, bis die rote Farbe stehen blieb; wenige Tropfen genügten. Nach Zusatz von Bisulfit wurde die Lösung angesäuert und die ausgeschiedene feste Säure in Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers wurde das gereinigte Reaktionsprodukt in fast theoretischer Ausbeute (z. B. 0,72 g aus 0,75 g Tetrahydrosäure) als farblose, feste Säure erhalten. Die-

1) Löw, Lieb. Ann. 231, 368.

2) Es empfiehlt sich, die Glaskügelchen mit der Capillare nach unten einzuführen, weil dann die Zertrümmerung sehr leicht gelingt.

3) Die Lösung zeigte einen an Petroleumkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch.

selbe war durch einen geringen Halogengehalt verunreinigt und hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Säure wurde daher in Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und einige Stunden mit Natriumamalgam unter Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt, wobei das Halogen durch Wasserstoff ersetzt, die p-Toluylsäure aber nicht angegriffen wird. Wieder isoliert und aus verdünntem Sprit umkrystallisiert, war das Produkt halogenfreie, reine p-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 177—179°. Beilstein und Yssel¹⁾ geben den Schmelzpunkt der p-Toluylsäure zu 176—177° an, während Fischli²⁾ ihn bei 180° fand.

Die Verunreinigung des Rohprodukts durch eine geringe Menge bromhaltiger Säure erklärt sich dadurch, dass das Brom bei der hohen Temperatur, bevor es zur Oxydation des addierten Wasserstoffs ganz aufgebraucht ist, auf einen Teil der bereits entstandenen p-Toluylsäure substituierend einwirkt.

Zur sicheren Bestätigung des erhaltenen Resultates wurde die gewonnene p-Toluylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme in Terephtalsäure übergeführt und diese mit Phosphor-pentachlorid und Methylalkohol in den Dimethylester verwandelt; derselbe zeigte den von Schwanert³⁾ angegebenen Schmelzpunkt 140°.

Die Abbaumethode durch Erhitzen mit der berechneten Menge Brom erlaubte auch die Anwendung auf die perhydrierte Säure dieser Reihe, die krystallisierende Hexahydro-p-toluylsäure.⁴⁾

Das Verfahren war dem oben beschriebenen völlig gleich; natürlich wurde die für sechs Atome berechnete Menge Brom angewandt; das Einschlussrohr wurde etwas über zwei Stunden auf 200° erhitzt. Auch in diesem Falle war das Brom nach dem Erkalten des Rohres völlig aufgebraucht; letzteres enthielt starken Druck von Bromwasserstoff. Das Reaktionsprodukt bedeckte die Wand des Glasrohres als feste, braun gefärbte, krystallinische Kruste, welche sich völlig in Soda löste. Auffallender Weise wurden auch hier, trotzdem die angewandte Hexahydrosäure von partiell hydrierter Beimengung frei war, einige Tropfen Permanganatlösung verbraucht, bis die rote Farbe stehen blieb; es müssen also Zwischenstufen in der Dehydrogenisation gebildet worden sein. Nach der Isolierung zeigt sich die Säure wieder durch einen geringen Halogengehalt verunreinigt und wird daher der Behandlung

1) Lieb. Ann. 137, 302.

2) Ber. 12, 615.

3) Lieb. Ann. 132, 269.

4) Die Dehydrogenisation der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure musste wegen Mangels an Material noch aufgeschoben werden.

mit Natriumamalgam unterzogen. Abermals isoliert, erweist sich das Produkt als reine p-Toluylsäure in einer Ausbeute von über 95 Prozent der angewandten Hexahydrosäure. Aus verdünntem Sprit umkrystallisiert zeigte die Säure den Sm. P. 176—178°.

Somit ist diese Dehydrogenisationsmethode auch auf perhydrierte Benzolcarbonsäuren anwendbar.

Es ist leicht ersichtlich, dass diese Methode, so lange zur Oxydation von Hydrosäuren mit einer Doppelbindung vier, von perhydrierten Säuren sechs Atome Brom angewandt werden, nur bei Säuren mit einem von sechs Kohlenstoffatomen gebildeten Ring, also bei hydrierten Benzolcarbonsäuren, aber nicht bei Hydrosäuren anderer Systeme, wie bei Pentamethylenderivaten zum Ziele führen kann. Die letzteren müssen vielmehr, wenn die angewandte Menge Brom ganz verbraucht wird, eine tiefgreifende Veränderung erleiden.¹⁾ Somit musste diese Reaktion sich dazu eignen, einen charakteristischen Unterschied zwischen den einander in den meisten Beziehungen so ähnlichen Gruppen der Hydrotoluylsäuren und der Äthylcyclopentan- bzw. -pentencarbonsäuren zu demonstrieren.

Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Dehydrogenisation der Säuren der 1,3 Äthylcyclopentancarbonsäurereihe.

In der nämlichen Weise wie die Tetrahydro- und Hexahydro-p-toluylsäure wurden die Δ^2 -Äthylcyclopentencarbonsäure und die perhydrierte Äthylcyclopentencarbonsäure mit vier bzw. sechs Atomen Brom während zweier Stunden auf 200° erhitzt. In den beiden Fällen war das Brom nach dem Erkalten völlig verschwunden; die Röhren zeigten beim Öffnen starken Druck und enthielten bedeutende Mengen Bromwasserstoff. Das Reaktionsprodukt bildete bei den beiden Versuchen schwarze theerähnliche Schmieren, ohne eine Spur von krystallisierter Ausscheidung.

Das aus Äthylcyclopentencarbonsäure erhaltene Produkt löste sich grossenteils in Soda mit dunkler Farbe; die filtrierte Lösung wurde mit etwas Permanganat versetzt bis zum Stehenbleiben der roten Farbe, dann Bisulfit zugesetzt und mit Schwefelsäure übersättigt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Äther aufgenommen, welcher eine beträchtliche Menge Schmieren ungelöst liess. Der

1) Dagegen ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, bei derartigen Säuren durch Anwendung einer dem betreffenden Ringsystem entsprechenden geringeren Menge Brom zu isolierbaren, wasserstoffärmeren Säuren zu gelangen.

Rückstand der filtrierten ätherischen Lösung bestand aus einer geringen Menge (weniger als zehn Prozent der angewandten Hydrosäure) dunkelbraunen, halogenhaltigen Syrups, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Lösung der syrupösen Säure in Ammoniak gab mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, auch mit Chlorcalcium einen amorphen weissen Niederschlag, mit Chlorbaryum keine Fällung.

Ganz ähnlich war das aus der perhydrierten Säure erhaltene Reaktionsprodukt, eine braune, syrupöse, halogenhaltige Säure, deren Menge nur wenige Prozent der angewandten Säure betrug; ausser viel Harz war in diesem Fall auch Kohle entstanden. Zur eingehenden Untersuchung reichte die erhaltene Substanz nicht aus.

Von Wichtigkeit für das vorliegende Thema war die sichere Beobachtung, dass keine Toluylsäure, überhaupt keine Benzolcarbonsäure entstanden war, also das vollkommen verschiedene Verhalten der Hydrierungsprodukte der p-Methylen-dihydrobenzoësäure und der hydrierten Toluylsäuren.

Dehydrogenisation hydrierter Terephtalsäuren.

Um die Anwendbarkeit der neuen Dehydrogenisationsmethode, die sich bei den hydrierten p-Toluylsäuren bewährt hatte, auf hydrierte Benzolcarbonsäuren im allgemeinen zu erproben, bediente ich mich der durch von Baeyer untersuchten Reduktionsprodukte der Terephtalsäure und zwar der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure und der fumaroiden Hexahydroterephtalsäure.

Das Verfahren war dem oben beschriebenen gleich.

0,7 g Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure¹⁾ wurden mit 1,3 g Brom (4 At.) im Einschlussrohr zwei Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Erkalten war das Brom bis auf Spuren verschwunden, nämlich zur Bildung von Bromwasserstoff verbraucht. Die Wand des Glasrohres war in der ganzen Länge mit einem Überzug von kleinen, scharf ausgebildeten Krystallen bedeckt.

Das Reaktionsprodukt war völlig farblos und, abgesehen von dem krystallinischen Überzug, pulvrig. Die entstandene Säure wurde in Sodalösung aufgenommen und mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der roten Farbe versetzt, wobei nur eine minimale Menge des Reagens entfärbt wurde. Nach Zusatz von etwas Bisulfit wurde die Lösung angesäuert; eine weisse, schaumige, in Wasser unlösliche Säure schied sich aus, welche nicht in Äther ging: Terephtalsäure. Dieselbe wurde

1) Das Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Geheimrat Prof. von Baeyer.

abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug über 0,65 g; die Reaktion war ganz glatt verlaufen, das Produkt halogenfrei.

Die Säure sublimierte über 300°, ohne vorher zu schmelzen. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol wurde die Terephtalsäure zur sicheren Identifizierung in den charakteristischen, in feinen glänzenden Nadeln krystallisierenden Dimethylester übergeführt, welcher den von Schwanert angegebenen Sm. P. 140° hatte.

Ähnlich wie mit Brom, aber weniger glatt und erst bei höherer Temperatur, reagierte die Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure mit Jod.

0,5 g Tetrahydrosäure wurden mit 1,5 g Jod (4 At.) zwei Stunden lang auf 200° erhitzt; beim Öffnen des Rohres zeigte es sich, dass noch kein Jodwasserstoff entstanden war. Das wieder zugeschmolzene Rohr wurde nun über eine Stunde lang auf 350° erhitzt; beim abermaligen Öffnen enthielt das Rohr Jod und Jodwasserstoff. Etwa die Hälfte der Tetrahydroterephtalsäure war angegriffen und zwar zum Teil in Terephtalsäure übergeführt, zum Teil verkohlt worden.

Die Behandlung der perhydrierten Säure mit sechs Atomen Brom ergab ein ebenso befriedigendes Resultat wie die der Tetrahydrosäure mit vier Atomen.

0,7 g fumaroide Hexahydroterephtalsäure¹⁾ wurden mit 1,95 g Brom im Rohr zwei Stunden lang auf 200° erhitzt, wobei das Brom zur Bildung von Bromwasserstoff völlig verbraucht wurde. Nach dem Erkalten war die Gefässwand von mikroskopischer Krystallisation bedeckt; das Reaktionsprodukt war schwach gelblich gefärbt. Eine Probe, in Soda gelöst, entfärbte keine Spur Permanganat; die Bildung von Zwischenstufen des Abbaus liess sich also hier nicht nachweisen. Zur Trennung unangegriffener Hydrosäure von entstandener Terephtalsäure kochte ich das Reaktionsprodukt wiederholt mit Wasser aus. Der grösste Teil bleibt ungelöst und erweist sich als halogenfreie, reine Terephtalsäure (über 0,65 g), die wieder durch Überführung in den Dimethylester vom Sm. P. 140° identifiziert wird. Aus der erhaltenen Lösung in heissem Wasser krystallisierte beim Erkalten Hexahydroterephtalsäure aus, deren Quantität etwa drei Prozent der zu dem Versuch angewandten Gesamtmenge beträgt.

Es hat sich also gezeigt, dass die im Erhitzen der Hydrosäuren mit der theoretischen Menge Brom bestehende neue Dehydrogenisationsmethode in verschiedenartigen Fällen erfolgreiche Anwendung erlaubt zur Überführung von perhydrierten oder partiell hydrierten Benzolcarbonsäuren in die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren.

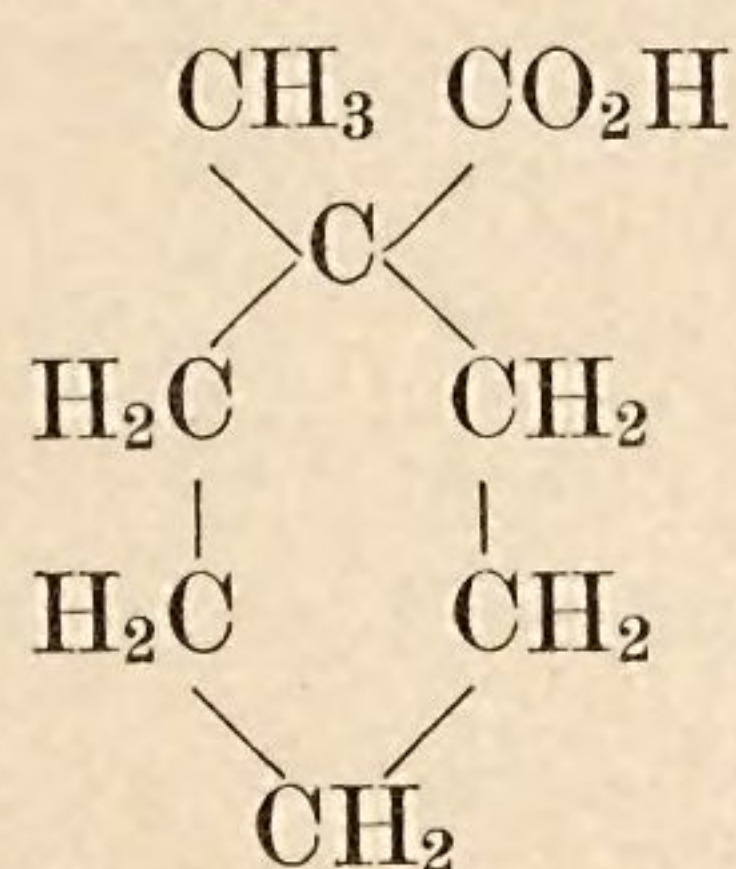
1) Für die Überlassung des Präparates bin ich Herrn B i h a n zu Dank verpflichtet.

Nachtrag.

Die Abhandlung von W. Markownikoff: „Über die isomeren Octonaphtensäuren (Cyklohexanmethylocarbonsäure)“, deren Publikation ich in der Fussnote auf S. 28 als bevorstehend erwähnte, ist mittlerweile erschienen: Journ. f. prakt. Chem. (1894) 49, 64 und veranlasst mich zu einigen nachträglichen Bemerkungen.

Zu den vier isomeren Säuren von der empirischen Formel $C_8H_{14}O_2$, welche Markownikoff beschreibt und deren Eigenschaften er l. c. pag. 87 in einer Tabelle übersichtlich zusammenstellt, kommt als fünfte die in vorliegender Arbeit angeführte flüssige ($\Gamma\beta$) Hexahydro-p-toluylsäure und als sechste meine Äthylcyklopentancarbonsäure hinzu, als siebente endlich die von Freer und Perkin synthetisierte flüssige Hexahydro-o-toluylsäure (cfr. pag. 44 und ibidem Anm. 3), welche Markownikoff übersehen zu haben scheint.

Abweichend von den in vorliegender Schrift citierten neueren Anschauungen (cfr. pag. 62) über die Konstitution der Naphtensäuren schreibt Markownikoff der α -Oktonaphtensäure einen von sechs Kohlenstoffatomen gebildeten Ring zu; Markownikoff erklärt für die wahrscheinlichste Annahme, dass diese Säure der von ihm beschriebenen Hexahydro-m-toluylsäure geometrisch isomer sei und zieht daneben die Möglichkeit folgender Konstitutionsformel in Betracht:



(Gegen diese Ansicht dürfte übrigens unsere Kenntniss von der Heptanaphtensäure sprechen, für welche auf Grund der herrschenden

theoretischen Anschauungen die Konstitution eines Hydrobenzolderivates ausgeschlossen erscheint).

Es ist somit durch diese Frage ein Fall gegeben, in welchem von der Verwertung der vorausgehend beschriebenen neuen Dehydrogenisationsmethode Aufklärung zu erwarten sein dürfte und in welchem sich ferner die Anwendung der von Baeyer'schen Abbaumethode (Darstellung der Δ^1 -Tetrahydrosäuren) in hohem Masse empfehlen wird.

Willstätter, Richard

Ueber die Constitution und Reduktion der p-Methylendihydrobenzoesäure Mü
nchen Inaug. Diss

München 1894

Diss.chem. 29-71

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11587197-8